

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Série U - N° 37

SUR LES NITRILES ÉTHYLÉNIQUES

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le

1940

PAR

Jean HUBERT
PHARMACIEN

JURY

MM. R. DELABY, Président.
R. CHARONNAT, Maître de Conférences.
M. M. JANOT, Maître de Conférences.

LES PRESSES MODERNES
PARIS

—
1940



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SUR LES NITRILES ÉTHYLÉNIQUES

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Série U - N° 37

SUR LES NITRILES ÉTHYLÉNIQUES

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le

1940

PAR

Jean HUBERT

PHARMACIEN

JURY

{ MM. R. DELABY, Président.
R. CHARONNAT, Maître de Conférences.
M. M. JANOT, Maître de Conférences.

LES PRESSES MODERNES
PARIS

1940



A MES PARENTS



A MONSIEUR RAYMOND DELABY

Professeur à la Faculté de Pharmacie

Chevalier de la Légion d'Honneur

En témoignage de ma profonde et
respectueuse gratitude.

INTRODUCTION

Les nitriles éthyléniques, homologues supérieurs des nitriles crotoniques et vinyl acétique, sont restés longtemps à l'écart des préoccupations des chimistes. Cette abstention ne doit pas nous surprendre, les divers modes de préparation aboutissant le plus fréquemment à des mélanges d'isomères $\alpha \beta$ et $\beta \gamma$ difficilement séparables par distillation fractionnée.

Pour l'obtention de ces mélanges, le point de départ est généralement soit la cyanhydrine, soit le nitrile bromé correspondant ; dans le premier cas la cyanhydrine est déshydratée par l'anhydride phosphorique ; dans le second cas l'acide bromhydrique est éliminé par la quinoléine. Un autre procédé de synthèse consiste à faire agir l'acide cyanacétique sur les aldéhydes en présence de pyridine.

C'est seulement en 1922 que P. Bruylants [6] prépare facilement le nitrile vinyl acétique en traitant le bromure d'allyle par le cyanure cuivreux. Henry [26] avait, le premier, utilisé le cyanure cuivreux pour la préparation de ce nitrile ; mais l'halogénure employé était l'iodure d'allyle et la réaction s'effectuait en tube scellé, les rendements étaient bien inférieurs.

P. Bruylants [7] met également au point une mé-

thode d'isomérisation facile du nitrile vinylacétique $\beta \gamma$ en nitriles crotoniques stéréoisomères $\alpha \beta$ au moyen du mélange phénol et phénate de sodium. Le même auteur montre également que le brome se fixe plus rapidement sur le nitrile vinyl acétique que sur ses isomères [7]. Sur ces instigations, G. Heim [24] proposa alors une méthode de dosage des nitriles éthyléniques $\beta \gamma$ en présence de leurs isomères $\alpha \beta$; il détermina les conditions à réaliser pour que les premiers fixent une molécule de brome tandis que les seconds n'en absorbent pratiquement pas. En fait, d'une expérimentation qui ne portait que sur le nitrile vinyl acétique, G. Heim crut devoir généraliser un peu hâtivement, admettant a priori l'identité de comportement de ce nitrile et de ses homologues supérieurs vis-à-vis du brome, dans les conditions qu'il avait précisées.

A cette époque en effet, seule l'obtention des nitriles $\alpha \beta$ de pureté certaine avait été réalisée. Dans ce but, le mélange de nitriles obtenus par l'une quelconque des méthodes rappelées ci-dessus, était traité par le phénol et le phénate de sodium ou par une solution chloroformique de brome en excès (Voir Deuxième Partie). Dans le premier cas, les nitriles $\beta \gamma$ contenus dans le mélange étaient transformés en leurs isomères $\alpha \beta$; dans le second cas, seuls ces nitriles $\beta \gamma$ passaient à l'état de dérivés bromés.

P. Bruylants et ses élèves préparèrent ainsi les nitriles de forme $R-CH=CH-CN$ (Bull. Soc. Chim. Belg. 1922 à 1936).

A côté des travaux de l'école Belge, nous devons mentionner ceux d'Auwers [1] ; lequel prépara égale-

ment un certain nombre de nitriles éthyléniques $\alpha \beta$, par condensation de l'acide cyanacétique avec les aldéhydes en présence de pyridine.

Il n'existait pas de méthode directe de préparation des nitriles $\beta \gamma$ lorsque R. Delaby [17], ayant préparé un certain nombre de bromures d'alcoyl allyle $R-CH=CH-CH_2 Br$, les fit réagir sur le cyanure cuivreux suivant la technique rappelée plus haut pour l'obtention du nitrile vinyl acétique. Il put ainsi atteindre plusieurs termes de la série $R-CH=CH-CH_2-CN$. Cependant, l'hétérogénéité de la matière première, jointe à la possibilité d'isomérisation au cours de la réaction, conduisit R. Delaby à laisser ouverte la question de la présence de plusieurs nitriles dans le produit final.

L'action du tribromure de phosphore sur les vinyl alcoylcarbinols, qui donne naissance aux bromures d'alcoyl allyle, n'est pas en effet une simple réaction d'estérification ; elle s'accompagne d'une isomérisation par un mécanisme désigné à présent sous la dénomination de transposition allylique. Il résulte de nombreuses publications effectuées sur ce sujet, qu'à côté du bromure primaire attendu il y a formation, sans transposition d'isomères secondaires.

Cette question n'est d'ailleurs pas entièrement éclaircie ; les isomères étant pratiquement inséparables par distillation fractionnée, les spectroscopistes ont essayé de fixer la constitution des diverses fractions isolées et leurs conclusions ne concordent pas en tous points.

Tel est brièvement résumé l'état de la question, au moment où M. le Professeur Delaby me chargea de confirmer ou d'infirmer certaines hypothèses émises par plusieurs des auteurs qui s'en occupèrent.

Voici précisément le détail des buts que nous avons poursuivis dans la première partie de ce travail.

a) Préparation d'un bromure d'alcoyl allyle. Isolement par distillation fractionnée minutieuse de fractions très voisines et caractérisation dans celles-ci des corps obtenus.

b) Etude de l'action du cyanure cuivreux sur le bromure étudié précédemment ; essai d'isolement et de caractérisation, par des méthodes physiques et chimiques, des divers nitriles isomères susceptibles de se former.

Cet objectif supposé atteint, nous avons pensé devoir étudier systématiquement un nitrile éthylénique $\beta\gamma$ et son isomère $\alpha\beta$, en cherchant à réunir les moyens d'identification les plus nets et les plus accessibles.

c) Il nous a semblé également intéressant d'étudier l'influence que pouvait avoir la position de la double liaison dans diverses réactions de ces nitriles : fixation du sulfocyanogène, etc..., et en particulier de déterminer si la méthode de dosage de Heim s'appliquait aux homologues supérieurs du nitrile vinyl acétique.

Dans une autre partie de ce travail nous avons tenté la transformation des bromures de β alcoyl allyle en acides éthyléniques de la forme $R - CH=CH - CH_2 - COOH$ en passant par l'intermédiaire des organo-magnésiens.

Houben [28] avait depuis longtemps préparé le premier terme de cette série, l'acide vinyl acétique, à partir du bromure d'allyle magnésium. Mais il ne semble pas à notre connaissance que cette méthode ait été étendue aux homologues supérieurs. Ayant à notre disposition plusieurs termes de cette série, nous avons essayé cette

transformation ; mais en substituant le bromure de β butyle au bromure d'allyle dans la technique de Gilman et Glumphy [20] nous n'avons pas réussi à la réaliser.

*
**

Avant d'exposer le détail de ces recherches, je me permets d'exprimer à M. le Professeur Delaby, qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire, toute la gratitude que je lui garde pour la constante bienveillance qu'il n'a cessé de manifester en me dirigeant patiemment au cours de ces recherches. Je suis heureux de pouvoir aujourd'hui lui témoigner ma respectueuse reconnaissance et l'assurer de mon affectueux et profond attachement.

Je prie MM. les Maîtres de Conférences R. Charonnat et MM. Janot qui ont accepté de faire partie du jury de cette thèse, et dont j'ai pu maintes fois apprécier la bienveillance à mon égard, de bien vouloir croire à mon dévouement et à mes sentiments de vive reconnaissance.

Au Conseil de la Faculté qui m'a accordé une large subvention sur le legs Pousson, j'exprime mes remerciements pour m'avoir permis ainsi de poursuivre ces recherches.

PREMIÈRE PARTIE

ETUDE DU BROMURE DE β BUTYL ALLYLE

Les bromures de β alcoyl allyle $R - CH=CH - CH_2Br$ s'obtiennent commodément par la méthode de Bouis [4] qui consiste à traiter les vinyl alcoyl carbinols par le tri-bromure de phosphore en présence d'une petite quantité de pyridine. Bouis admettait que le bromure primaire se formait exclusivement dans cette réaction :



Pour interpréter cette transposition allylique et d'autres réactions analogues, Prévost et Kirmann [35] ont été conduits à émettre l'hypothèse d'un ion multipolaire commun (synionie).

Cependant, contrairement à l'opinion de Bouis, Baudrenghien [3] et Prévost [34], entre autres, montrèrent qu'il pouvait y avoir également formation de bromure secondaire $R - CHBr - CH=CH_2$ correspondant à l'alcool initial. Des recherches effectuées sur cette question par voie purement chimique, aboutirent à des résultats contradictoires (Lepingle [32]) ; chaque nouvelle réac-

tion pouvant entraîner une autre transposition plus ou moins complète à partir du produit étudié. La conclusion de ces recherches fut que les méthodes d'analyse physique ne faisant intervenir aucune réaction chimique, devaient être les méthodes de choix pour l'étude de tels problèmes d'isomérisation.

B. Grédy et L. Piaux [22], se basant sur l'étude des spectres Raman, montrèrent que dans le cas du vinyl méthyl carbinol et de l'alcool crotylique, l'action du tribromure de phosphore donnait naissance à 10 % environ de bromure secondaire à côté du bromure primaire ; lequel bromure primaire était constitué par 90 % de trans et 10 % de cis.

W. G. Young et S. Winstein [43] séparèrent par distillation fractionnée à basse température le bromure de crotyle et le bromure de β méthyl allyle, obtenus conjointement au cours de la préparation, le carbinol de départ étant indifféremment l'alcool crotylique ou le vinyl méthyl carbinol. Ils constatèrent que chacun des bromures purs s'isomérisait et conduisait à un mélange en équilibre de 14 % de secondaire et 86 % de primaire, atteint en quelques jours à la température ordinaire, en moins d'une heure à 75° et en cinq minutes à 100°.

Enfin W. G. Young et J. P. Lane [42] appliquent à l'étude de ce problème une méthode basée sur la mesure de la densité et de l'indice de réfraction. Ils font agir le tribromure de phosphore à très basse température sur le vinyl méthyl carbinol et sur l'alcool crotylique. Dans les deux cas, il y a formation de bromure secondaire ; mais lorsque l'alcool employé est l'alcool crotylique la proportion de bromure secondaire est environ de 3 %

tandis que cette proportion s'élève jusqu'à 51 % lorsque l'alcool employé est le vinyl méthyl carbinol. Ces résultats ne sont pas en contradiction avec ceux de B. Grédy et L. Piaux, si l'on admet la possibilité d'isomérisation de chaque bromure et la formation d'un équilibre atteint pour 14 % de secondaire et 86 % de primaire.

Tandis que ces auteurs étudiaient le vinyl méthyl carbinol, B. Grédy et H. Van Risseghem [23] montraient par la spectrographie Raman que le vinyl propyl carbinol, traité par le tribromure de phosphore, conduisait également à la formation de 5 à 10 % environ de secondaire et que, contrairement au bromure de crotyle, le bromure de β propyl allyle ne présentait pas de forme cis. Ces deux bromures furent d'ailleurs isolés par rectification à basse température, l'isomérisation de chacun de ces deux corps purs sous l'action de la chaleur conduisant au mélange en équilibre ci-dessus.

Avant de clore cette rapide bibliographie, nous devons mentionner que J. Lecomte, étudiant les spectres d'absorption dans l'infra-rouge de bromures de β alcoyl allyle préparés par R. Delaby [16], ne put mettre en évidence la présence d'isomères secondaires.

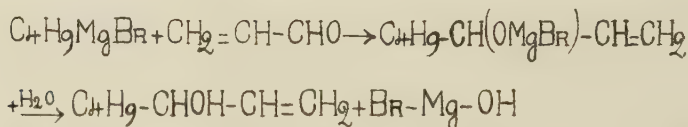
Notre choix d'un bromure de β alcoyl allyle s'étant porté sur le bromure de β butyl allyle, il nous parut intéressant, avant de le transformer en nitrile, d'en faire l'étude optique (spectres Raman et infra rouge) et de tenter la séparation des isomères si, comme il était permis de le supposer, le vinyl butyl carbinol se comportait de la même façon que ses deux homologues le vinyl méthyl et le vinyl propyl carbinol.

Outre l'intérêt tout théorique qui s'attache à un pro-

blème de cette sorte, la perspective d'obtenir des nitriles à partir de bromures purs, suffisait à elle seule pour justifier l'intérêt de ce chapitre.

PRÉPARATION DU VINYL BUTYL CARBINOL

Nous avons suivi exactement le mode opératoire indiqué en 1923 par R. Delaby [14] qui prépara ce corps pour la première fois : condensation de l'acroléine avec le bromure de butyle magnésium, suivie d'une décomposition par l'eau du produit d'addition formé; selon le schéma



Nous avons mis en œuvre : 155 gr. d'acroléine fraîchement distillée (fraction distillant entre 52° et 54°) et conservée sur hydroquinone; 80 gr. de magnésium et 465 gr. de bromure de butyle *n*.

Les quantités employées correspondent à une molécule d'acroléine pour 1,2 mol. de magnésien. Dans un ballon de trois litres muni d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome, on introduit le magnésium avec la quantité d'éther anhydre nécessaire pour le recouvrir. Pour amorcer la réaction, on ajoute au magnésium une parcelle d'iode et on chauffe au bain-marie à 37°-40°. Le bromure, en solution dans deux fois son volume d'éther, est introduit goutte à goutte par l'ampoule à brome, en agitant continuellement. Si la réaction devient tumultueuse, il est nécessaire de refroidir le ballon. La durée de l'opération est de 4 à 5 heures et le produit

final est un liquide trouble, gris clair, surnageant l'excès de magnésium.

Après un repos de quelques heures, l'acroléine en solution dans deux fois son volume d'éther est versée goutte à goutte, très lentement au début et en agitant vigoureusement. Le ballon est refroidi extérieurement par un mélange de sel et de glace. La chute de chaque goutte dans le magnésien provoque un précipité blanc jaunâtre immédiat, soluble par agitation. Après une demi-heure, on commence à accélérer le débit de l'arrivée de l'acroléine, en continuant d'agiter et de refroidir énergiquement. L'opération dure environ trois heures. On laisse reposer vingt quatre heures.

Au bout de ce temps, le complexe est décomposé par de la glace. Il apparaît des flocons grumeleux blancs de magnésie. On acidifie en refroidissant énergiquement. La solution éthérée, décantée, est lavée à l'eau, puis avec une solution de soude diluée, de nouveau à l'eau et finalement séchée sur sulfate de sodium anhydre.

L'éther est éliminé lentement au moyen d'une colonne et le résidu rectifié fournit 104 gr. d'alcool bouillant entre 153 et 156°. Le rendement est du même ordre que celui indiqué par R. Delaby, soit 30 %.

ACTION DU TRIBROMURE DE PHOSPHORE SUR LE VINYL BUTYL CARBINOL

Nous avons suivi exactement le mode opératoire donné par Bouis [4] pour la préparation du bromure de β butyl allyle.

Nous avons mis en œuvre 114 gr. de vinyl butyl carbinol (1 mol.) et 108 gr. de tribromure de phosphore (1/3 de mol. plus 20 % de la quantité théorique).

Le tribromure de phosphore fraîchement distillé, additionné de quelques gouttes de pyridine, est introduit dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Le mélange d'alcool et de pyridine (8 cc³ soit 1/10 de mol.) est, à l'aide d'une ampoule à brome, ajouté goutte à goutte au tribromure de phosphore. La réaction étant très vive, il importe d'agiter et de refroidir extérieurement le ballon. Le rôle de la pyridine est de neutraliser l'acide bromhydrique formé par les traces d'eau toujours présentes, quelque précaution qu'on prenne. A la fin de l'opération, le produit s'est séparé en deux couches : une couche inférieure jaune visqueuse, constituée principalement de phosphite et bromhydrate de pyridine et une couche supérieure limpide, incolore, constituée par le bromure de β butyl allyle presque pur. Après un repos de deux heures, la couche supérieure est lavée plusieurs fois avec un peu d'eau glacée bicarbonatée et séchée sur sulfate de sodium anhydre.

Le produit est alors rectifié, sous pression réduite, dans un ballon muni d'une colonne Widmer.

Le premier tour se présente ainsi, sous une pression de 19 mm. :

FRACTIONS	TEMPÉRATURES	VOLUMES
1	30° - 66°	2 cc.
2	66° - 70°,5	3 cc.
3	70°,5 - 71°	21 cc. 5
4	71° - 71°,5	20 cc.
5	71°,5 - 72°	8 cc. 5
6	72° - 72°,5	42 cc.
7	72°,5 - 73°	10 cc.
8	73° - 73°,5	7 cc. 5
9	résidu.	9 cc.

La séparation avance très nettement pendant les deuxième et troisième tours ; puis la rectification devient beaucoup plus laborieuse ; du troisième au cinquième tour elle ne progresse plus et se présente comme suit :

Cinquième tour de rectification (sous 19 mm.).

FRACTIONS	TEMPÉRATURES	VOLUMES
1	60° - 62°	5 cc.
2	62° - 63°	4 cc.
3	63° - 64°	1 cc.
4	64° - 66°	3 cc.
5	66° - 68°	7 cc.
6	68° - 69°	5 cc.
7	69° - 70°	10 cc.
8	70° - 71°	25 cc.
9	71° - 72°	3 cc.
10	72° - 73°	5 cc.
11	73° - 74°	6 cc.

La première constatation qui découle de l'examen de cette rectification est que nous sommes en présence d'un mélange de corps difficilement séparables dans ces conditions de température et de pression.

Nous avons soumis un certain nombre de fractions de la cinquième rectification à l'étude optique par les spectres Raman et par les spectres d'absorption dans l'infra rouge.

SPECTROGRAPHIE RAMAN

Grâce à l'amabilité de MM. L. Piaux et A. Guillemonat, particulièrement au courant de cette technique,

nous avons pu y avoir recours et nous les remercions sincèrement de leur précieuse collaboration.

Les échantillons ont été observés après trois distillations dans le tube Raman, sous une pression de 6 mm. environ. Ces échantillons étaient les suivants :

Echantillon	I	Eb ₁₉	62°-63°	(fraction 2 du tableau)		
»	II	Eb ₁₉	68°-69°	»	6	»
»	III	Eb ₁₉	70°-71°	»	8	»
»	IV	Eb ₁₉	73°-74°	»	11	»

Chaque spectre comporte deux raies dans la région des liaisons C=C; sauf pour l'échantillon IV dont le spectre n'en renferme qu'une.

Ce sont :

Pour l'échantillon	I	1637 aF et 1662 F
»	II	1637 af et 1662 F
»	III	1637 f et 1662 TF
»	IV	1662 TF

Les abréviations ayant le même sens que dans toutes les publications de MM. Bourguet, Piaux, M^{me} Grédy, etc..., c'est-à-dire :

f	faible	aF	assez forte
af	assez faible	F	forte
m	moyenne	TF	très forte

Nous savons d'après les travaux de B. Grédy et L. Piaux [22] que la fréquence Raman
de CH₃ - CHBr - CH=CH₂ est de 1638
de CH₃ - CH=CH - CH₂ Br cis est de 1651
de CH₃ - CH=CH - CH₂ Br trans est de 1665
et d'après B. Grédy et H. Van Risseghem [23] nous
avons pour C₃H₇ - CH Br - CH=CH₂ 1637
et pour C₃H₇ - CH=CH - CH₂ Br trans 1663

De ces indications, on peut donc conclure que, après trois distillations sous pression réduite, l'échantillon I renfermerait 40 % de bromure secondaire et 60 % de primaire trans ; l'échantillon II serait un mélange de 15 % de secondaire et 85 % de primaire trans ; la fraction III serait presque totalement formée de primaire trans (92 à 95 %) et ne contiendrait que 5 à 8 % de secondaire ; enfin que le quatrième échantillon serait constitué par du bromure primaire trans pur.

Les proportions ainsi déterminées ne sont que des évaluations approximatives.

L'action du tribromure de phosphore sur le vinyl butyl carbinol aboutit donc, pour la fraction la plus importante, à la formation d'un mélange de 8 % de bromure secondaire et de 92 % de bromure primaire trans. Ce dernier a pu être isolé en assez faible quantité à la suite de cinq rectifications effectuées sous pression réduite.

Nous avons essayé ensuite d'obtenir le bromure secondaire. Pour cela, les six premières fractions de la dernière rectification sont mélangées et rectifiées de nouveau sous une pression de vingt millimètres.

Les cinq centicubes de tête ont été observés rapidement au Raman sans distillation dans le tube. Nous savons en effet que ces corps s'isomérisent rapidement sous l'influence de la chaleur et donnent un mélange en équilibre. Cette isomérisation avait pu s'effectuer aux dépens du bromure secondaire pendant les trois distillations qui ont eu lieu dans le tube Raman.

Un cliché fut donc pris, immédiatement et sans distillation. Ce cliché ne diffère pas de celui obtenu pour

le premier échantillon, si ce n'est par la présence d'un fond continu qui gêna beaucoup le pointage. Le spectre comporte les deux raies 1637 aF et 1662 F correspondant donc à 40 % de secondaire et 60 % de primaire trans.

L'isolement du bromure secondaire aurait vraisemblablement été possible si nous avions eu à notre disposition des quantités importantes de produit. Il aurait alors suffi de faire une série de rectifications sous pression très réduite et à basse température.

SPECTRES D'ABSORPTION INFRA-ROUGE

Nous avons pu avoir recours à cette méthode physique grâce à l'obligeance de Monsieur J. Lecomte à qui nous sommes heureux de pouvoir exprimer ici notre reconnaissance.

Pour tout ce qui concerne l'appareillage et la technique expérimentale, nous renvoyons aux publications de cet auteur [16]. Il suffit de rappeler que ces spectres d'absorption ont été relevés entre les longueurs d'onde de 7 à 20 μ environ (en fréquence de 500 à 1400^{cm-1}).

Les échantillons observés appartenaient aux fractions 1, 2, 3 et 6 de la première rectification et aux fractions 1, 5, 8 et 11 de la cinquième rectification (voir plus haut).

Les spectres de ces produits ont montré que ces fractions étaient constituées uniquement par le bromure primaire et ne renfermaient pas d'isomère secondaire. Ces spectres sont d'ailleurs identiques à ceux obtenus en 1936 par J. Lecomte à partir des bromures de β alcoyl allyle préparés par R. Delaby [16] et très sommairement rectifiés.

Voici d'ailleurs le tableau des bandes d'absorption d'un quelconque de ces échantillons :

Tableau des bandes d'absorption (λ en μ , ν en cm^{-1})						
λ	16,80	14,60	13,68	13,25	12,50	11,44 10,70
ν	595	685	731	754	800	874 934
λ	10,41	9,92?	9,23	8,46	7,72	7,00
ν	960	1008	1083	1181	1294	1428

On constate la présence des deux régions d'absorption comprises entre 10 et 11 μ et qui caractérisent la présence d'une liaison éthylénique située en $\beta \gamma$.

On remarque également que l'introduction d'une double liaison dans la molécule a déplacé les trois fortes bandes que les bromures saturés possèdent en 8,1, 15,5 et 17,7 μ vers 8,46, 13,68 et 16,80 μ .

L'absence de bande d'absorption après 18 μ démontre que les échantillons étudiés ne renferment pas d'isomères secondaires.

Les spectres infra-rouges se montrent donc en ce cas moins sensibles que les spectres Raman; ils ne permettent pas de déceler la présence d'une quantité déjà appréciable d'isomère secondaire à côté du bromure primaire.

QUELQUES PROPRIÉTÉS ET STABILITÉ DU BROMURE DE β BUTYL ALLYLE TRANS

La fraction 11 de la cinquième rectification (voir plus haut) peut donc être considérée comme le bromure de β butyl allyle trans.



Voici ses constantes physiques :

$$\text{Eb}_{18} = 73^{\circ}\text{-}74^{\circ} \quad d_4^{18} = 1,170 \quad d_4^0 = 1,191$$

$$n_D^{18} = 1,4770$$

$$\text{R. M. (calculée)} = 41,82$$

$$\text{R. M. (trouvée)} = 42,70 \quad \Delta (\text{R.M.}) = + 0,88$$

Il diffère de son homologue inférieur, le bromure de β propyl allyle, par sa stabilité. H. Van Risseghem et B. Grédy [23] ont montré que ce dernier, par vieillissement ou à la suite de plusieurs distillations, se transformait en un mélange de 90 % de bromure primaire et de 10 % de bromure secondaire.

Le bromure de β butyl allyle se comporte différemment. Un échantillon dont la pureté a été contrôlée par la spectrographie Raman et qui a, de ce fait, subi déjà trois distillations a été laissé en repos à l'obscurité pendant treize mois. Au bout de ce temps et après une nouvelle distillation sous 20 mm. de pression, car il est partiellement altéré, le spectre montre dans la région des $\text{C}=\text{C}$ une seule raie 1662 TF qui est celle du bromure primaire.

Le bromure de β butyl allyle, après un repos de treize mois à l'obscurité et après avoir subi sept distillations ne présente donc pas trace de son isomère secondaire.

CONCLUSION

Dans cette première partie nous avons fait agir le tribromure de phosphore sur le vinyl butyl carbinol d'après la technique de Bouis.

La spectrographie Raman a montré que la réaction

aboutit à la formation d'un mélange de 8 % de bromure secondaire et de 92 % de bromure primaire trans ; lequel bromure primaire a pu être isolé à l'état de pureté après cinq rectifications effectuées sous pression réduite.

Les spectres d'absorptions infra-rouge de ces mêmes fractions n'ont pas permis de mettre en évidence la présence d'isomère secondaire.

DEUXIÈME PARTIE

SUR LES NITRILES ETHYLÉNIQUES $\alpha \beta$ ET $\beta \gamma$

Nous avons rappelé dans l'introduction que la seule méthode générale de préparation des nitriles éthyléniques $\beta \gamma$, proposée jusqu'ici, est celle indiquée par R. Delaby [17] ; méthode qui consiste à faire agir le cyanure cuivreux sur les bromures de β alcoyl allyle.

Le Professeur Delaby n'ayant préparé que de faibles quantités de ces nitriles admettait, sans avoir pu vérifier cette hypothèse, la présence possible de plusieurs nitriles dans le produit de cette réaction. Il était en effet logique de supposer que les bromures de β alcoyl allyle, sommairement rectifiés, étant constitués par des mélanges en équilibre, le produit final devait renfermer les nitriles correspondants. Il n'était pas impossible d'autre part qu'il y eut déplacement de la double liaison au cours de l'action ultérieure du cyanure cuivreux.

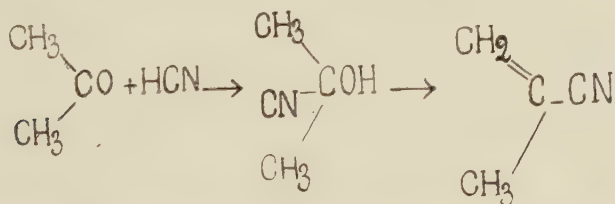
Dans cette deuxième partie, nous nous sommes proposé d'étudier le mécanisme de cette réaction, d'isoler et de caractériser par des méthodes physiques et chimiques les divers nitriles susceptibles de se former,

Nous étudierons ensuite un nitrile éthylénique $\alpha\beta$ et son isomère $\beta\gamma$ en cherchant à réunir pour chacun d'eux les moyens d'identification les plus nets et les plus accessibles. Enfin nous avons pensé devoir étudier l'influence que peut avoir la position de la double liaison dans diverses réactions de ces nitriles non saturés.

PRÉPARATION DES NITRILES ÉTHYLÉNIQUES $\alpha\beta$

Il nous a semblé intéressant de rappeler brièvement les principales méthodes de préparation des nitriles éthyléniques $\alpha\beta$ ayant au moins quatre atomes de carbone. Ces méthodes sont au nombre de trois et elles ont été toutes employées par Bruylants et ses collaborateurs qui ont ainsi obtenu une quinzaine de ces nitriles non saturés.

1° *Déshydratation des nitriles alcools en $\alpha\beta$.* — Ces corps sont généralement obtenus par la méthode d'Ullée [40] : action de l'acide cyanhydrique sur un aldéhyde ou une cétone. Lorsque le point de départ est une cétone, le nitrile obtenu est nécessairement ramifié ; l'acétone conduit ainsi au nitrile méthyl acrylique [33] :



Dans le cas de cétone asymétrique, il y a formation de deux nitriles. P. Ceuterick [11], à partir de la méthyl amyl cétone, obtient l' α méthyl $\alpha\beta$ hepténitrile et le nitrile α amyl acrylique.

La déshydratation de la cyanhydrine s'effectue ordinairement au moyen de l'anhydride phosphorique en solution chloroformique ou en absence de solvant. Dans les deux cas les rendements sont très satisfaisants ; cependant la déshydratation est parfois accompagnée d'une décomposition partielle et le rendement s'en trouve notablement abaissé.

Comme autres déshydratants on peut mentionner l'acide sulfurique, employé par G. Heim [25] pour la préparation des nitriles crotoniques, et le chlorure de thionyle. Mais ce dernier aboutit généralement à la formation d'un mélange de nitriles éthyléniques et de nitriles chlorés ; en fait il n'est employé que lorsque le point de départ est une cétone asymétrique. Dans ce cas en effet, il y a formation de plusieurs nitriles non saturés en $\alpha\beta$; l'isolement de ces nitriles par rectification étant généralement impossible, le mélange est traité par un courant d'acide chlorhydrique sec, et les nitriles chlorés ainsi formés sont séparés par distillation. Il suffit ensuite de traiter chacun de ces derniers par la quinoléine ou la pyridine à chaud pendant plusieurs heures.

Cette première méthode de préparation est employée principalement lorsqu'il s'agit d'obtenir les nitriles de C_4 à C_{10} . Pour les termes supérieurs il est préférable d'utiliser comme matière première les nitriles α bromés.

2° *A partir des nitriles α bromés.* — Ces corps sont obtenus d'après la technique de P. Bruylants et R. Merckx [10]. Les nitriles saturés correspondants sont traités directement par le brome en présence de catalyseurs tels que le soufre ; après un léger chauffage la réaction s'amorce et devient très violente.

Les nitriles α bromés sont ensuite traités par la quinoléine ou la pyridine à chaud pendant plusieurs heures.

Cette méthode de préparation est la méthode de choix pour les nitriles à poids moléculaire élevé ; mais elle peut s'appliquer aux termes inférieurs.

3° *Action de l'acide cyanacétique sur les aldéhydes en présence de pyridine* [9]. — L'aldéhyde est ajouté lentement à froid à un mélange d'acide cyanacétique et de pyridine. Lorsque le dégagement d'anhydride carbonique a complètement cessé, on chauffe pendant plusieurs heures pour terminer la réaction.

Les nitriles éthyléniques $\alpha\beta$ peuvent également se préparer par d'autres méthodes : déshydratation des nitriles alcools en $\beta\gamma$ [12], action de la pyridine ou de la quinoléine sur les nitriles chlorés en α et β [9] ; mais les méthodes qui utilisent les matières premières les plus facilement accessibles, sont celles rappelées ci-dessus.

Quel que soit le mode de préparation, les nitriles éthyléniques obtenus sont presque toujours constitués par des mélanges d'isomères $\alpha\beta$ et $\beta\gamma$ très difficilement séparables par rectification. Bruylants et ses collaborateurs ont alors recours pour l'isolement des nitriles éthyléniques $\alpha\beta$ aux procédés suivants :

1° *Transformation en amide* [41]. — Les nitriles sont transformés en amides au moyen de l'acide sulfurique. Le mélange de nitriles est mis en contact, à la température ordinaire, avec une quantité équimoléculaire d'acide sulfurique à 66° B. Au bout de plusieurs jours, la transformation en amide est totale et il ne reste plus qu'à effectuer la déshydratation au moyen de l'anhydride phosphorique. Au cours de ces opérations, le nitrile $\beta\gamma$ s'est isomérisé et le produit final est constitué uniquement par le nitrile $\alpha\beta$.

2° *Action du Brome.* — Il est d'abord procédé au dosage des nitriles $\beta \gamma$ contenus dans le mélange ; ce dosage s'effectue par la méthode de G. Heim [24]. Le mélange de nitriles est alors traité par une solution chloroformique de brome renfermant le double de la quantité théorique d'halogène nécessaire pour transformer le nitrile $\beta \gamma$ en son dérivé dibromé. Après quelques instants de contact à une température inférieure à 0°, le brome en excès est éliminé par lavage avec une solution bisulfitée. On sèche et on rectifie. Dans ces conditions, seul le nitrile $\beta \gamma$ a été transformé en dérivé bromé ; son isomère $\alpha \beta$ n'a pas fixé d'halogène ; on le récupère par distillation.

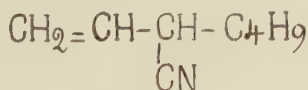
3° *Transformation en nitrile chloré* [11]. — Le mélange de nitriles est traité par un courant d'acide chlorhydrique sec. Le chlore se fixe dans la position β quel que soit le produit initial ; et le nitrile β chloré obtenu, traité par la quinoléine ou la pyridine, aboutit toujours au nitrile $\alpha \beta$. Le nitrile vinyl acétique se transforme ainsi intégralement en son isomère crotonique [25].

4° *Action du mélange phénol et phénate de sodium* [7]. — Sous l'action de ce mélange, le nitrile $\beta \gamma$ se transforme en son isomère $\alpha \beta$ et le produit de la réaction est constitué entièrement par ce dernier. Cette méthode fut longtemps la plus utilisée ; mais il semble qu'on tende de plus en plus à lui substituer les autres procédés. Ceci est dû au fait que, plusieurs fois, l'isomérisation n'a pas été totale. Cette question n'étant pas définitivement éclaircie, nous avons pensé devoir étudier dans le Chapitre III l'action du mélange phénol et phénate de sodium sur un nitrile éthylénique $\beta \gamma$ pur. Pour la technique, nous renvoyons à cette étude.

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DE L'OCTÈNE 3 NITRILE I (β BUTYL ALLYL NITRILE)

Dans ce chapitre nous étudierons l'action du cyanure cuivreux sur un bromure de β alcoyl allyle. En prenant comme matière première diverses fractions du bromure de β butyl allyle constitué, ainsi que nous l'avons montré, de bromure primaire et de bromure secondaire, le produit de la réaction pouvait renfermer les octènes nitriles cis et trans à liaison éthylénique en $\alpha\beta$ et $\beta\gamma$ ainsi que le nitrile correspondant au bromure secondaire, soit le vinyl 2 hexène nitrile



Ce chapitre comportera l'étude de cette réaction, l'isolement et l'examen optique par la spectrographie Raman et les spectres d'absorption dans l'infra-rouge des divers corps obtenus.

ACTION DU CYANURE CUIVREUX SUR DIVERSES FRACTIONS
DE LA PRÉPARATION DU BROMURE DE β BUTYL ALLYLE

Nous avons suivi exactement le mode opératoire décrit par R. Delaby [17]. Nous avons fait successivement trois opérations à partir des différentes fractions du bromure :

Fraction A $E_{b_{19}} = 60^{\circ}-66^{\circ}$ renfermant 40 % de bromure secondaire.

Fraction B $E_{b_{19}} = 66^{\circ}-73^{\circ}$ renfermant 8 % de bromure secondaire.

Fraction C $E_{b_{19}} = 73^{\circ}-74^{\circ}$ reconnu bromure primaire trans pur.

Nous pouvions ainsi espérer obtenir directement le β butyl allyl nitrile trans pur, à partir du bromure correspondant, dans le cas où il ne se serait pas produit d'isomérisation. Voici la technique employée dans l'un des trois cas : l'opération est conduite avec 44 gr. 25 de bromure (1/4 de mol.) ; 23 gr. 50 de cyanure cuivreux (quantité théorique plus 5 %) dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Le ballon est chauffé lentement jusqu'à $100^{\circ}-105^{\circ}$. Dès que la réaction est amorcée, on éloigne la source de chaleur. Il se produit alors dans le ballon une douce ébullition régulière ; lorsque celle-ci a cessé, on chauffe une heure à 100° environ.

Après refroidissement, le contenu du ballon est distillé directement sous pression réduite. Nous obtenons ainsi 26 gr. d'un corps distillant entre 90° et 96° sous 19 mm.

Les deux autres opérations ont été conduites de la même manière. Les nitriles bruts, provenant des différentes fractions du bromure, furent rectifiés sous pres-

sions réduite dans un ballon muni d'une colonne Widmer.

L'allure des trois rectifications fut absolument identique, la seule différence provenant des quantités de matières premières mises en œuvre. Voici le tableau de la deuxième rectification d'un quelconque de ces nitriles.

Fractions	Températures	Pression	Volumes
1	60°-85°	20 ^{mm}	1 ^{cc} jaunâtre
2	85°-91°	20 ^{mm}	4 ^{cc} jaunâtre
3	91°-93°	20 ^{mm}	18 ^{cc} limpide
4	93°-94°	20 ^{mm}	40 ^{cc} limpide

Les fractions 1 et 2, jaunâtres, renferment des traces de bromure. Le brome y a été recherché par la méthode à la chaux.

Si l'on établit les courbes de distillation des différents nitriles, on constate qu'elles sont identiques ; et la conclusion semble être que, quel que soit le bromure initial, l'action du cyanure cuivreux conduit au même résultat.

Les différentes fractions des trois nitriles furent alors mélangées et soumises à toute une série de rectifications effectuées dans un ballon muni d'une colonne Widmer.

Vers le quatrième tour, la séparation ne semble plus avancer et le cinquième tour se présente comme suit (sous 20 mm. de pression):

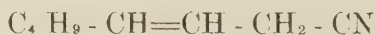
Fractions	Températures	Volumes
1	65°-75°	1 ^{cc} 5 jaunâtre
2	75°-84°	1 ^{cc} incolore
3	84°-89°	8 ^{cc} incolore
4	89°-93°	3 ^{cc} incolore
5	93°-95°	50 ^{cc} incolore

La recherche du brome par la méthode à la chaux nous a montré que la première fraction, jaunâtre, en renfermait de légères traces. L'absence de bromure dans les autres fractions permettait de conclure que le produit de la réaction devait être un mélange de nitriles.

Nous avons alors entrepris la caractérisation des différents nitriles. Il nous a semblé intéressant de tenter cette identification d'abord par des méthodes physiques, spectres Raman et infra-rouges, puis de s'adresser à des méthodes chimiques pour la vérification de ces résultats.

SPECTROGRAPHIE RAMAN

Les fractions 3 et 5 ont été observées. La fraction 5 donne une seule raie éthylénique de fréquence 1673 et une autre raie 2250 caractéristique de la fonction nitrile. Cette fraction est donc constituée par de l'octène nitrile $\beta \gamma$ trans pur :



Les fréquences sont en effet à peu près les mêmes que celles observées pour des composés ne contenant que l'une ou l'autre des fonctions ; ce qui montre l'absence de conjugaison. L'alcool β éthyl allylique donne en effet d'après B. Grédy 1674 [21], et l'acétonitrile 2249 (Tables annuelles des Constantes 1937, p. 26) ; tandis que le vinyl éthyl carbinol possède une raie de fréquence 1646 [21].

Voici d'ailleurs le spectre complet de cette fraction 5 :

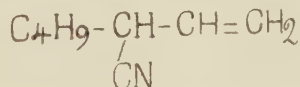
329 a f (e) — 367 m (e) — 529 f (e) — 881 f (e) —
900 f (e) — 923 f (e) — 942 f (e) — 1054 a f (e) —

1070 a f (e) — 1107 m (e) — 1216 m (K,e) — 1298 a F (K,e) — 1315 a F (K,e) — 1418 a F (K,e) — 1440 a F (K,e) — 1456 a F (K,e) — 1673 F (K,e) — 2250 b a F (K, i, e) — 2854 m (K) — 2877 m (K) — 2912 F (K) — 2937 m (K) — 2964 m (K) — 3015 m (K).

Le spectre complet de la fraction 3 ne put être obtenu ; cette fraction est très sensible à la lumière de l'arc à mercure : elle jaunit et donne un fond continu. Un spectre ne put être observé qu'avec excitation 4358 par le procédé d'Andant (addition de 1 % de nitrobenzène). Etant données les intensités très différentes de l'effet Raman pour un nitrile à liaisons non conjuguées et pour un dérivé du benzène, les raies du nitrobenzène apparaissent nettement sur le cliché avec une force comparable à celle du produit étudié.

En plus de la raie de fréquence 2250 caractéristique de la fonction nitrile, deux autres raies apparurent dans la région C=C : l'une forte à 1673, l'autre moyenne à 1646.

Cette fraction 3 est donc constituée par un mélange de nitrile trans $C_4H_9 - CH=CH - CH_2 - CN$ et de nitrile



contenant au plus 30 % de nitrile ramifié, la fréquence éthylénique de ce dernier étant celle du vinyl éthyl carbinol $C_2H_5 - CHOH - CH - CH_2$ [21].

Ici encore, malgré la difficulté rencontrée lors de l'examen de la fraction 3, le procédé d'investigation physique de Raman s'est révélé particulièrement efficace pour définir rapidement les produits de la réaction,

SPECTRES D'ABSORPTION INFRA-ROUGE

Les résultats sont semblables à ceux obtenus pour le bromure de β butyl allyle et relatés dans la première partie de ce travail. Les spectres des différentes fractions (fractions 3 et 5 de la cinquième rectification) ne se différencient pas entre eux et sont identiques à ceux obtenus en 1936 par J. Lecomte et R. Delaby [17]. Il n'a pas été possible de mettre en évidence la présence d'isomères secondaires.

Voici d'ailleurs le tableau des bandes d'absorption (λ en μ , ν en cm^{-1}).

λ	13,76	13,28	11,79	10,80	10,43	9,50
ν	726	753	848	925	958	1052
λ	9,05	8,53	7,80	7,08		
ν	1104	1172	1281	1412		

CONSTANTES PHYSIQUES

DE L'OCTÈNE 3 NITRILE 1 TRANS



Les résultats des spectres Raman et des spectres infra-rouges permettent de considérer la fraction 5 de la cinquième rectification comme étant l'octène 3 nitrile 1 trans. (Voir plus haut).

Voici ses constantes physiques :

$$\text{Eb}_{20} = 93^\circ - 95^\circ \quad d_4^{20} = 0,8554$$

$$n_D^{23} = 1,4369 \quad d_4^{24} = 0,8369$$

$$\text{Réfraction moléculaire (calculée)} = 38,48.$$

$$\text{Réfraction moléculaire (trouvée)} = 38,50.$$

$$\Delta = + 0,02$$

CONCLUSION

Nous avons fait agir le cyanure cuivreux sur le bromure de β butyl allyle trans et sur des mélanges de ce bromure et de son isomère secondaire.

Dans tous les cas le produit de la réaction semble être constitué de 8 % de nitrile secondaire et de 92 % de nitrile primaire trans. Nous avons pu isoler ce dernier à l'état de pureté.

C'est du moins ce qui résulte de la spectrographie Raman des différentes fractions observées, car l'étude de ces mêmes fractions dans l'infra-rouge n'a pas permis la caractérisation de l'isomère secondaire.

CHAPITRE DEUXIÈME

QUELQUES DÉRIVÉS CARACTÉRISTIQUES DES NITRILES ÉTHYLÉNIQUES

Dans ce chapitre nous nous sommes proposé d'identifier les nitriles éthyléniques $\alpha\beta$ et $\beta\gamma$ par leur transformation en dérivés caractéristiques et de démontrer l'exactitude des conclusions apportées par la spectrographie Raman en ce qui concerne la forme de la chaîne. La position de la double liaison dans cette chaîne fait l'objet d'expériences rapportées dans le chapitre suivant.

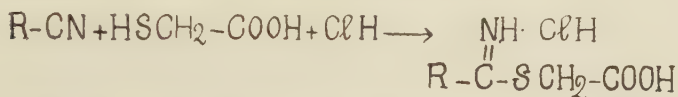
I. — CARACTÉRISATION DES NITRILES ÉTHYLÉNIQUES $\alpha\beta$ ET $\beta\gamma$

Les nitriles sont caractérisés soit par hydrolyse en acides correspondants, soit par transformation en phényl alcoyl cétones au moyen du réactif de Grignard [38] ou en 2-4-6 trihydroxyphényl alcoyl cétones en leur appliquant la réaction de Hoesch [29].

R. Delaby ayant montré que le passage des nitriles $\beta\gamma$ en acides correspondants ne s'effectue pas facile-

ment [18] et les deux autres méthodes présentant également un certain nombre de difficultés, il nous parut intéressant d'appliquer à l'identification des nitriles éthyléniques la méthode, d'ailleurs assez récente et relativement rapide, de F. E. Condo, E. T. Hinkel, A. Fassero et R. L. Shriner [13].

Ces auteurs caractérisent les nitriles saturés par formation de composés d'addition avec l'acide thioglycolique en présence d'acide chlorhydrique.



Ces produits d'addition sont stables ; ils possèdent des points de décomposition caractéristiques et peuvent être titrés comme diacides au moyen de la soude décinormale, lorsque l'indicateur est le bleu de thymol. Le dosage du chlore montre l'exactitude de la formule ci-dessus.

Essai sur l'acétonitrile

Avant d'appliquer cette méthode à la caractérisation de quelques nitriles non saturés en $\alpha\beta$ et $\beta\gamma$, nous nous sommes exercé sur l'acétonitrile.

Dans un ballon plongé dans un bain de glace et contenant un mélange de 2 gr. d'acétonitrile et de 5 gr. d'acide thioglycolique récemment rectifié Eb₁₁ 104°-106° (quantités équimoléculaires avec un léger excès d'acide) en solution dans 7 gr. d'éther anhydre, on fait barboter un courant d'acide chlorhydrique sec.

La réaction commence au bout d'une heure ; elle est terminée après une heure et demie de passage. Il s'est

formé au cours de la réaction un volumineux précipité blanc qu'on essore et lave plusieurs fois à l'éther anhydre. On le dessèche sous vide en présence d'acide sulfurique, de potasse caustique et d'un peu de paraffine, afin d'éliminer les dernières traces d'éther et d'acide chlorhydrique.

Par cristallisation dans l'alcool à 95°, on obtient 7 gr. 50 de chlorhydrate en courtes et fines aiguilles blanches formant feutrage et très stables. Rendement 90 %.

Les auteurs de cette méthode caractérisent ce sel par son point de décomposition qu'ils déterminent comme un point de fusion, au tube mince plongé dans un bain (fusion après chauffage plus ou moins rapide). Une première détermination leur donne un point approximatif; après avoir laissé refroidir le bain de 5° environ, ils déterminent un deuxième point de décomposition et c'est ce deuxième point qu'ils choisissent. Cette manière d'opérer leur donna 114° dans le premier cas et 115° dans le deuxième.

Il nous fut impossible de retrouver ces chiffres : le produit se décompose à 96° ou à 104° selon que l'on élève plus ou moins rapidement la température du bain. D'autre part, une autre difficulté se présente : chauffé, le produit jaunit puis brunit et finalement se liquéfie ; mais ces changements se produisent lentement et dans l'intervalle d'une dizaine de degrés. Nous avons pris comme point de décomposition l'instant où le produit commence à jaunir ; mais les auteurs choisissaient peut-être l'instant où le produit se liquéfie.

Il aurait été certainement plus logique de se servir

du bloc Maquenne (fusion instantanée) pour la détermination du point de décomposition ; car dans ce cas, le produit jaunit et fond instantanément à une température de 138°.

Cette méthode de caractérisation des nitriles n'en reste pas moins intéressante, car les produits d'addition sont bien cristallisés ; ils se conduisent comme des diacides et peuvent être titrés comme tels au moyen de la soude décinormale en présence de bleu de thymol.

Une prise d'essai du produit d'addition de l'acétonitrile (0 gr. 1543) est dissoute dans 10 cc. d'eau distillée exempte d'anhydride carbonique et rapidement titrée par une solution décinormale de soude également exempte d'anhydride carbonique. Nous avons choisi comme virage la teinte vert olive comprise entre le bleu et le jaune, et il nous a fallu 17 cc. 4 de soude décinormale pour obtenir ce virage. Les Américains, se basant sur les résultats du dosage, calculent l'« équivalent neutre » et trouvent pour l'acétonitrile 87,8 (calculé 84,7). Nous avons adopté cette façon de présenter les résultats et l'équivalent neutre trouvé est 88,5.

Le dosage du chlore corrobore la formule. Bien que le chlore dans ces chlorhydrates soit ionisé, la précipitation directe du chlorure d'argent par addition de nitrate d'argent donne des résultats erronés ; nous avons dû utiliser la méthode à la chaux.

Prise d'essai : 0 gr. 5118.

Trouvé % de Cl : 20,60.

Calculé % de Cl : 20,92.

Les Américains trouvent 20,93 %.

Application à quelques nitriles éthyléniques

Les résultats semblant assez satisfaisants, nous avons appliqué la méthode à quelques nitriles éthyléniques en suivant exactement la technique décrite ci-dessus.

Cependant, à mesure que le poids moléculaire augmente, la formation du produit d'addition est plus pénible et le passage de l'acide chlorhydrique doit être prolongé ; c'est ainsi que pour l'octène nitrile $\alpha\beta$ il faut attendre cinq heures avant d'obtenir le précipité caractéristique de la fin de la réaction.

D'autre part, pour ces nitriles à poids moléculaire élevé, les produits bruts sont jaunâtres, pâteux, et il est absolument indispensable de les purifier par cristallisation dans l'alcool à 95°. Si on opère sans solvant, en faisant barboter directement le gaz chlorhydrique dans le mélange nitrile et acide thioglycolique, les produits d'addition sont plus beaux et il est souvent inutile de procéder à une purification ; il suffit d'essorer les cristaux et de les laver à l'éther anhydre ; mais dans ces conditions, les rendements sont abaissés. En opérant en dissolution dans l'éther, nous avons obtenu des rendements de 80 à 90 %, rendements qui s'abaissent environ de 40 à 50 % lorsque l'opération a lieu en l'absence de solvant.

Voici, résumés en un tableau, les résultats obtenus :

Nitriles	Equivalent neutre		Cl %	
	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé
Acétonitrile	84,7	88,5	20,92	20,60
Vinyl acétonitrile	97,77	100,10	18,15	18,19
Nitriles crotoniques . .	97,77	98,88	18,15	18,41
Octène nitrile $\alpha\beta$	125,75	125,35	14,11	14,05
Octène nitrile $\beta\gamma$ trans	125,75	123,27	14,11	13,80

Le vinyl acétonitrile (Eb : 117°-117°5) a été préparé par action du cyanure cuivreux sur le bromure d'allyle. L'octène nitrile $\beta\gamma$ utilisé a été la fraction distillant entre 93° et 95° sous 20 mm. et reconnu trans par la spectrographie Raman.

Quant aux nitriles $\alpha\beta$, ils ont été obtenus à partir de leurs isomères $\beta\gamma$ d'après la technique de Bruylants (voir chapitre suivant) ; il ressort de l'examen de leurs constantes physiques que les fractions utilisées sont des mélanges d'isomères cis et trans.

En résumé, ce mode de caractérisation des nitriles éthyléniques est aussi rapide, aussi simple que pour l'identification des nitriles saturés. Il sera bon de tenir compte des observations que nous avons faites, en vue d'obtenir d'emblée un produit suffisamment pur pour l'analyse.

II. — HYDROGÉNATION DE L'OCTÈNE 3 NITRILE 1

La transformation par hydrogénation de ce nitrile $\beta\gamma$ (β butyl allyl nitrile) en amine saturée correspondante devait nous permettre de vérifier, d'une manière certaine, les conclusions de la spectrographie Raman en ce qui concerne la forme de la chaîne.

A. Horeau voulut bien se charger de cette hydrogénation ; nous sommes heureux de pouvoir lui exprimer ici notre reconnaissance pour les conseils avisés et l'aide amicale qu'il ne cessa de nous prodiguer au cours de ce travail.

L'hydrogénation fut effectuée en phase liquide, le catalyseur utilisé étant le nickel Raney. C'est d'ailleurs à notre connaissance le premier nitrile dont l'hydrogénation ait été tentée par cette méthode.

Le nitrile en solution alcoolique au $1/10^e$ est agité vigoureusement avec le nickel Raney dans une atmosphère d'hydrogène. L'absorption est, au début de l'opération, très rapide puisque dans la première heure 2 lit. 460 d'hydrogène ont été fixés; alors que pendant la deuxième heure, seulement 0 lit. 700 se fixent. Après 2 heures $1/4$ de contact il ne semble plus y avoir absorption. A ce moment 3 lit. 16 d'hydrogène ont été fixés contre 3 lit. 6 théoriquement; en effet 6 gr. 1 de nitrile ont été mis en œuvre dans cette hydrogénation, soit $1/20^e$ de molécule.

Cette différence, qui est due sans doute à la fatigue du catalyseur, laissait prévoir à côté de l'amine saturée attendue, une petite quantité de corps non saturé, vraisemblablement d'imine. Mais les quantités de produits mis en réaction étant trop faibles, il ne m'a pas été possible d'isoler ce produit non saturé en vue de sa caractérisation. Seule celle de l'amine fut effectuée après élimination de l'alcool. Les amines étant facilement entraînables, l'élimination de l'alcool par distillation ne put être effectuée qu'après transformation de l'amine en son chlorhydrate par addition d'un léger excès d'acide chlorhydrique; puis l'alcool est éliminé par distillation. Vers la fin de l'opération le chlorhydrate précipite; la masse est reprise par l'eau et l'amine est mise en liberté par un léger excès de soude. L'amine impure se présente sous l'aspect d'une huile colorée surnageant la couche aqueuse qu'on épuise plusieurs fois par 50^{cc} d'éther. Les solutions éthérées, jointes à l'huile séparée spontanément, sont desséchées sur de la potasse. Après élimination de l'éther au moyen d'une haute colonne, le résidu est distillé au bain d'huile à la pression ordinaire.

La rectification m'a fourni les fractions suivantes sous la pression ordinaire :

Fractions	Températures	Volumes
1	70°-120°	0 ^{cc} ,5
2	179°-180°	3 ^{cc}
3	180°-200°	1 ^{cc}
4	> 200°	0 ^{cc} ,5

Les quantités trop faibles de produits n'ayant pas permis l'étude des fractions distillant à une température supérieure à 180°, nous nous sommes borné à l'étude de la fraction 2 et à son identification avec une octylamine *n.* témoin (voir plus loin cette préparation).

Identification basée sur les constantes physiques semblables, les mêmes points de fusion des picrates et sur l'épreuve du mélange de ces picrates.

Voici les constantes physiques de cette fraction 2 :

$$\text{Eb}_{760} : 179^{\circ}\text{-}180^{\circ} \quad d_4^{22} = 0,775 \quad n_D^{23} = 1,4234$$

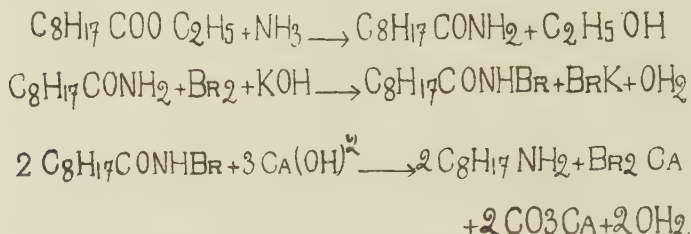
L'octylamine absorbant facilement le gaz carbonique atmosphérique, nous l'avons conservée en tube scellé.

Le picrate est obtenu de la façon suivante : une solution renfermant 0 gr. 49 d'amine pour 5^{cc} d'alcool à 95°, est mélangée avec 75^{cc} d'une solution aqueuse renfermant 0 gr. 90 d'acide picrique (quantité équimoléculaire plus un léger excès). Ayant constaté la formation d'un picrate huileux lorsqu'on effectue le mélange des solutions à la température ordinaire, celles-ci avaient été refroidies préalablement à la glacière.

Le picrate obtenu de cette façon se présente, après cristallisation dans le benzène, en beaux cristaux fondant à 112°5 au bloc Maquenne. Rendement en picrate 90 %.

Préparation de l'octylamine n. témoin

Les réactions qui conduisent à la formation de cette octylamine, d'après la méthode de S. Hoogewerff et W. A. Van Dorps [27], peuvent se résumer ainsi :



C'est l'application à la pélargonamide de la dégradation des amides d'Hoffmann.

Passons rapidement en revue ces diverses opérations :

A) *Pélargonamide.*

Nous l'avons obtenue par le procédé de Schalfezew basé sur le principe suivant : action de l'ammoniaque aqueux sur le pélargonate d'éthyle.

Nous sommes parti de 57 gr. de ce dernier récemment rectifié ($\text{Eb}_{20,5} = 113^\circ\text{-}116^\circ$) et de 95 gr. d'une solution aqueuse saturée d'ammoniaque à froid.

Le mélange est chauffé en autoclave à 150° durant 75 heures ; à la fin de l'opération il est pris en masse. On essore. Le produit brut est purifié par cristallisation dans l'alcool à 95° et on obtient de beaux cristaux que l'on essore et dessèche sous vide F. (bloc Maquenne) : 91° .

Rendement: 80 %.

B) *Bromamide.*

D'après S. Hoogewerff et W. A. Van Dorps, ce corps est préparé de la façon suivante. La pélargonamide

(1 mol.) finement pulvérisée est dissoute dans une solution d'hypobromite de potassium contenant une molécule de brome, quatre molécules de potasse et seize fois leur poids d'eau. La dissolution est presque instantanée ; on ajoute alors lentement de l'acide acétique 1/10^e jusqu'à cessation de précipité.

Nous avons suivi exactement cette technique en partant de 10 gr. d'amide. La bromamide obtenue ainsi est recueillie, essorée et desséchée sous vide. Elle se présente sous l'aspect d'une poudre jaune.

Rendement: 70 %.

C) *Octylamine n.*

Toujours d'après les mêmes auteurs, la bromamide est mélangée avec 3 fois 1/2 son poids de chaux hydratée et chauffée dans un tube à combustion. Il se dégage de l'ammoniaque, puis un corps distille : c'est l'octylamine *n.*

Vers la fin de l'opération, il se dépose dans la partie froide du tube un corps solide qui ne semble pas avoir été étudié.

L'octylamine est rectifiée à la pression ordinaire et on recueille la fraction distillant entre 179°-180°.

Le rendement total ne dépasse pas 5 %.

L'octylamine *n* ainsi préparée, est absolument identique à la fraction 2 du corps obtenu par hydrogénation de l'octène nitrile. Non seulement les constantes physiques sont les mêmes, mais les picrates ont des points de fusion semblables (112°5) et le mélange de ces picrates fond également à cette même température.

Conclusion.

Le produit isolé dans l'action du cyanure cuivreux sur le bromure de β butyl allyle, produit distillant entre 93° et 95° sous 20 mm. est constitué par l'octène 3 nitrile 1 trans à l'exclusion de nitrile à chaîne ramifiée, puisqu'il conduit par hydrogénation à l'amine correspondante à chaîne linéaire. Le résultat de cette expérimentation par voie chimique confirme l'identification, faite par spectrographie.

CHAPITRE III

INFLUENCE DE LA POSITION DE LA DOUBLE LIAISON DANS DIVERSES RÉACTIONS DE CES NITRILES NON SATURÉS EN $\alpha\beta$ ET $\beta\gamma$

La première partie de ce chapitre est consacrée à étudier la fixation du brome sur la liaison éthylénique de ces nitriles et en particulier à déterminer si la méthode de dosage de Heim s'applique aux homologues supérieurs du nitrile vinyl acétique.

Nous avons ensuite essayé de fixer le sulfocyanogène sur la double liaison. Ce réactif étant employé notamment pour le dosage de la non saturation dans les graisses [30] et plus récemment dans les terpènes [5], la détermination d'un indice de sulfocyanogène pouvait permettre de différencier nettement les nitriles $\alpha\beta$ de leurs isomères $\beta\gamma$.

Dans une troisième partie, nous avons étendu aux nitriles de la forme $R - CH=CH - CH_2 - CN$ la méthode d'isomérisation par le phénol et le phénate de sodium: mise au point par P. Bruylants [7] sur le nitrile vinyl acétique.

En dernier lieu, nous avons tenté l'extrapolation de la synthèse diénique de Diels et Adler sur les nitriles de la forme $R - CH=CH - C \equiv N$. Ces corps renfermant un système de liaisons conjuguées (mais une double liaison conjuguée avec une triple), cette réaction devait fournir un moyen de caractérisation de ces nitriles. Nous avons choisi comme philodiène l'anhydride maléique ; ce composé, mis en contact à froid avec une quantité équimoléculaire de nitrile crotonique, n'a donné lieu à aucune réaction ; en opérant à chaud ou en présence de solvant, nous n'avons pas obtenu de meilleurs résultats.

En présence de tels faits nous ne nous étendrons pas davantage sur ce sujet au cours de notre exposé.

A) FIXATION DU BROME

En 1922, le professeur Bruylants [7] étudiant les nitriles éthyléniques, attirait l'attention sur l'énorme « différence d'aptitude réactionnelle » des nitriles crotoniques et vinyl acétiques vis-à-vis du brome, le dernier fixant plus rapidement le brome que son isomère. Et un de ses collaborateurs, G. Hein [24], mettait au point une méthode de dosage des nitriles éthyléniques $\beta \gamma$ en présence de leurs isomères $\alpha \beta$; méthode basée sur l'inégale vitesse de fixation du brome sur la double liaison. Cet auteur détermine les conditions à réaliser pour que les premiers absorbent instantanément une molécule de brome tandis que les seconds n'en fixent pratiquement pas.

Mais alors qu'il expérimenta cette méthode sur plusieurs nitriles $\alpha \beta$ et même parfois sur leurs stéréoisomères cis et trans, le seul nitrile $\beta \gamma$ pur dont il put dis-

poser fut le nitrile vinyl acétique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN}$. Heim admettait donc la fixation intégrale du brome par tous les homologues de la série $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN}$ dans des conditions expérimentales semblables.

Ayant à notre disposition plusieurs termes de cette série, il nous parut intéressant de vérifier cette hypothèse et de soumettre ces nitriles à l'action du brome en suivant les données de l'auteur.

Sauf l'octène nitrile et le vinyl acétonitrile, tous les autres termes furent gracieusement mis à notre disposition par Monsieur le Professeur Delaby. Ces nitriles, qui avaient été préparés depuis environ trois ans par l'action du cyanure cuivreux sur les bromures correspondants, étaient partiellement altérés. Ils furent rectifiés de nouveau soigneusement et seules les fractions de queue des quatrièmes rectifications furent employées ; on pouvait admettre dans ces conditions que les produits seraient très purs et dépourvus de toutes traces de nitriles ramifiés ; d'autre part, la recherche du brome fut toujours négative.

Afin de nous familiariser avec la technique de dosage, nous nous sommes exercé sur le vinyl acétonitrile, en suivant exactement le mode opératoire de Heim.

Essai sur le vinyl acétonitrile

Cinq cc. d'une solution chloroformique de nitrile, renfermant 1/40^e de molécule pour 100 cc., sont agités vigoureusement pendant une dizaine de secondes, dans une salle faiblement éclairée, avec 50 cc. d'une solution environ décimale de brome contenant 100 gr. de bromure de potassium par litre,

On procède ensuite au dosage de l'excès de brome en ajoutant une solution d'iodure de potassium à 10 % et en titrant l'iode déplacé par une solution décimale d'hyposulfite de sodium. Les 50^{cc} de solution de brome représentent le double de la quantité théorique de brome.

En employant le mode opératoire précité, les résultats sont les suivants :

Dosages:	Br % absorbé
1 ^{er} dosage	98,4
2 ^e »	97,60
3 ^e »	99,20
4 ^e »	100

La moyenne de ces quatre dosages est 98,8 %. Dans les mêmes conditions, Heim trouvait une absorption de 99,8 %.

Nitriles éthyléniques β γ

Les nitriles éthyléniques β γ , homologues supérieurs du nitrile vinyl acétique, se comportent tout autrement. Les résultats obtenus avec différents termes se trouvent résumés dans le tableau suivant :

β éthyl allyl nitrile.

	Br % absorbé	Moyenne
1 ^{er} dosage	81,5	
2 ^e dosage	82,5	82,6 %
3 ^e dosage	83,8	

β propyl allyl nitrile.

	Br % absorbé	Moyenne
1 ^{er} dosage	51	
2 ^e dosage	50	50,50 %
3 ^e dosage	50,60	

β butyl allyl nitrile reconnu trans par la spectrographie Raman :

	Br % absorbé	Moyenne
1 ^{re} dosage	30,80	
2 ^e dosage	30,10	
3 ^e dosage	30,50	30,40 %
4 ^e dosage	30,30	

β isobutyl allyl nitrile.

	Br % absorbé	Moyenne
1 ^{re} dosage	29	
2 ^e dosage	29,5	29,25 %

β hexyl allyl nitrile.

	Br % absorbé	Moyenne
1 ^{re} dosage	14,8	
2 ^e dosage	14,7	14,75 %
3 ^e dosage	14,75	

Tandis que le nitrile vinyl acétique fixait 98,8 % de brome, ses homologues supérieurs dans des conditions expérimentales identiques n'en fixent plus que de 14 à 81 %.

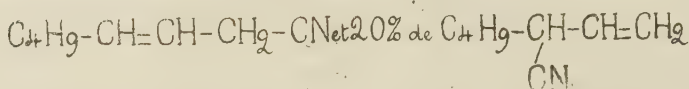
La vitesse d'addition du brome sur la double liaison diminue donc à mesure que le poids moléculaire augmente; elle varie en sens inverse du poids moléculaire, ainsi que le montrent les résultats précédents.

Nitriles éthyléniques de forme
$$\text{CH}_2=\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{CH}-\text{CN}$$

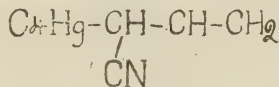
La réaction est encore moins rapide sur ces nitriles.

Nous avons en effet soumis à l'action du brome la fraction de l'octène nitrile *β γ* distillant sous 20 mm.

entre 84° et 89°. On sait que le spectre Raman de cette fraction l'avait révélée composée de 80 % de



Soumis à l'action du brome dans les conditions où le trans pur en fixait 30,4 %, le mélange de ces nitriles n'en absorbe que 27,5 % (moyenne de quatre dosages: 27,5 %, 27,3 %, 27,6 %, 27,6 %) ce qui correspond à une addition de 16 % seulement pour le nitrile



Fixation intégrale du brome

Nous avons étudié l'influence de quelques facteurs de la réaction en vue d'une fixation intégrale du brome sur le nitrile $\text{C}_4\text{H}_9\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CN}$ reconnu trans pur par la spectrographie Raman.

Avec un éclairage naturel restreint, la vitesse d'addition est en fonction du temps : 30 % de quantité théorique fixés en douze secondes, 56,4 % après quinze minutes, 62 % après vingt minutes et 73 % après trente-cinq minutes. Dans le laboratoire normalement éclairé en douze secondes, on fixe déjà davantage de brome, soit 38,4 % ; en quinze et en trente minutes on a respectivement 67,2 et 82,8 %.

Si l'on double la concentration de la solution de l'halogène, 89 % de la quantité théorique sont absorbés en douze secondes au lieu de 30 % avec une solution décinormale.

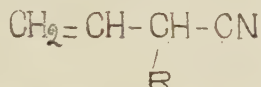
Enfin en employant une solution 0,2 N de brome et en effectuant l'opération à la lumière ordinaire, nous avons fixé intégralement la quantité théorique de brome après quinze minutes de contact.

Conclusion

Nous avons soumis un certain nombre de nitriles de la forme $R - CH=CH - CH_2 - CN$ à l'action du brome en suivant les données de Heim. Ces nitriles n'absorbent pas intégralement l'halogène dans les conditions opératoires que cet auteur a mises au point.

La vitesse d'addition sur la double liaison varie en sens inverse du poids moléculaire.

La réaction est encore plus lente sur les nitriles de forme



Il semble qu'il soit nécessaire de tenir compte de ces observations dans le dosage des nitriles éthyléniques $\beta \gamma$ en présence de leurs isomères $\alpha \beta$ par la méthode de Heim.

B) ISOMÉRISATION DES NITRILES $\beta \gamma$ EN NITRILES $\alpha \beta$

PAR LE MÉLANGE PHÉNOL ET PHÉNATE DE SODIUM

En 1922, P. Buylants [7] tentait la transformation du vinyl acétonitrile en dérivé oxyphénylé par action d'une quantité équimoléculaire de phénol en présence de traces de phénate de sodium. La réaction fut violente mais il n'y eut pas formation du produit espéré et le nitrile récupéré ne présentait pas des propriétés identiques au vinyl acétonitrile. Alors que celui-ci a un point d'ébullition de $117^{\circ}5$, le produit, après action du mélange phénol et phénate, distillait en majeure partie entre 112° et 115° et par addition de brome ne donnait qu'une faible élévation de température.

Il se comporta absolument comme le mélange de nitriles crotoniques obtenu par l'action de la potasse sur

les nitriles butyriques β halogénés. Soumis à une série de fractionnements on put le séparer en ses deux isomères ($E_b=108^\circ$ et 120°).

Le vinyl acétonitrile se transforme donc en nitriles crotoniques sous l'action du mélange phénol et phénate de sodium.

Le phénol seul, même après une longue ébullition se montre incapable de produire cette isomérisation ; le phénate sec également.

L'extrapolation de cette réaction n'avait pas été tentée sur d'autres nitriles éthyléniques $\beta \gamma$; ayant à notre disposition, un certain nombre d'homologues supérieurs du vinyl acétonitrile, il nous parut intéressant de savoir si ceux-ci se comportaient de façon analogue vis-à-vis du mélange isomérisant ; et en particulier, nous avons soumis à l'action du phénol et phénate de sodium l'octène nitrile $\beta \gamma$ reconnu trans pur par la spectrographie Raman et dont nous possédions une quantité assez importante.

Préparation du mélange phénol et phénate de sodium

Un essai préliminaire effectué sur le nitrile vinyl acétique avec du phénate de sodium préparé sans précautions spéciales nous ayant donné de médiocres résultats, nous avons tenté l'isomérisation avec un produit obtenu de la façon suivante :

Un mélange de 50 gr. de phénol et de 10 cc. de lessive de soude à $33^\circ B$, est chauffé dans un ballon à distiller, au bain d'huile. Lorsque la température du bain est environ de 150° , il distille de l'eau et du phénol ; puis après un temps plus ou moins long, il ne passe plus que ce dernier.

La distillation est arrêtée lorsque 25 gr. de produits sont recueillis. On peut admettre alors que dans le ballon se trouve un mélange de phénol et de phénate absolument privé des moindres traces d'eau : 10 gr. de phénate pour 30 gr. de phénol. Par refroidissement, ce mélange se prend en une masse dure, mais facilement pulvérisable.

Essais d'isomérisation du nitrile vinyl acétique

Le nitrile vinyl acétique (Eb 117°,5) soumis à l'action de ce mélange, dans les conditions indiquées par Bruylants est transformé en un mélange de nitriles crotoniques. Dès la première rectification, la majeure partie du produit distille déjà entre 112° et 115° ; après deux rectifications effectuées dans un ballon muni d'une colonne Widmer, le produit se fractionne déjà en deux parties : l'une passant vers 110°, l'autre vers 118°. La densité et l'indice de réfraction des différentes fractions sont ceux de mélanges de nitriles crotoniques. Ces résultats furent contrôlés par la détermination de l'indice de brome. Alors qu'avant l'action du mélange phénol et phénate de sodium, le nitrile absorbait 98,8 % de brome dans les conditions expérimentales fixées par Heim, il n'en absorbait plus que 2,5 % après isomérisation. Nous savons que d'après les auteurs belges, l'indice des nitriles crotoniques est de 1 % pour le cis et de 2 % pour le trans.

Isomérisation de l'octène 3 nitrile 1

Dans un ballon de 60^{cc} muni d'un réfrigérant ascendant, nous mélangeons 20 gr. de nitrile et 4 gr. du mélange phénol et phénate (correspondant à 1 gr. de phénate et 3 gr. de phénol).

La réaction est violente et il est nécessaire de la modérer en la refroidissant. Lorsque cette période tumultueuse est terminée, on chauffe deux heures à 150°. Le contenu du ballon, coloré en brun foncé, est alors lavé successivement avec une solution diluée de soude puis à l'eau et finalement desséché sur du chlorure de calcium. On rectifie dans un ballon muni d'une colonne Widmer.

Voici le tableau de la troisième rectification (sous 15 mm. de pression).

Fractions	Températures	Volumes	Densités	Indices de réfraction
1	78°-80°	4 ^{cc} ,5	$D_4^{22^\circ} = 0,828$	$n_D^{20^\circ} = 1,4408$
2	80°-85°	2 ^{cc}		
3	85°-88°	1 ^{cc} ,5		
4	88°-90°	6 ^{cc} ,5	$D_4^{21^\circ} = 0,828$	$n_D^{21^\circ} = 1,4415$

Nous voyons que les constantes physiques des fractions 1 et 4 sont assez différentes de celles de l'octène nitrile $\beta \gamma$

$$(Eb_{20}=93^\circ-95^\circ \quad d_4^{23} = 0,837 \quad n_D^{23} = 1,4369)$$

alors qu'au contraire elles se rapprochent beaucoup de celles des octènes nitriles $\alpha \beta$ que Bruylants et Fonteyn [8] avaient préparés par déshydratation de la cyanhydrine de l'oenanthol :

$$\text{Octène nitrile } \alpha \beta \text{ cis } Eb_{11}=74^\circ-75^\circ \quad d_4^{20} = 0,82854 \quad n_D^{20} = 1,44032$$

$$\text{Octène nitrile } \alpha \beta \text{ trans } Eb_{11}=84^\circ,7 \quad d_4^{20} = 0,82815 \quad n_D^{20} = 1,44344$$

De même que pour le vinyl acétonitrile, la détermination de l'indice de brome indique nettement que l'isomérisation a eu lieu et qu'elle fut complète. L'indice de brome de la fraction 1 est en effet 3,8 % et celle de la

fraction 4 : 6,1 %. Bruylants, pour l'octène nitrile $\alpha \beta$ cis indique 2 % et pour le trans 5 %. Nous savons enfin que l'octène nitrile $\beta \gamma$ possède un indice de 30 %.

Les valeurs de ces indices semblent montrer qu'à partir d'un certain poids moléculaire, les nitriles $\alpha \beta$ fixent eux-mêmes une faible quantité de brome, dans les conditions expérimentales mises au point par Heim.

Conclusion. — Nous avons soumis à l'action du mélange phénol et phénate de sodium l'octène nitrile $\beta \gamma$. Les constantes physiques et l'indice de brome du produit de la réaction montrent que l'isomérisation a été complète. On peut donc conclure que les nitriles éthyléniques $\beta \gamma$ de la forme $R - CH = CH - CH_2 - CN$ se comportent d'une façon identique au premier terme de la série, le nitrile vinyl acétique, vis-à-vis du mélange isomérisant.

Cette réaction nous a permis d'autre part de vérifier les données fournies par la spectrographie Raman en ce qui concerne la position de la double liaison et la pureté de l'octène nitrile $\beta \gamma$.

C) ACTION DU SULFOCYANOGENÈ

La caractérisation et le dosage des nitriles éthyléniques par fixation du brome sur la double liaison n'ayant donné les résultats escomptés qu'après mise au point des conditions d'emploi de cet halogène, nous avons essayé l'action du sulfocyanogène.

Les déterminations d'un indice de sulfocyanogène et d'une constante de vitesse de la réaction dans le cas des carbures non saturés, avaient permis à Kaufmann [30] de situer avec exactitude l'emplacement de la double liaison et de vérifier la pureté de ces carbures. Cela lui

permet également de résoudre un certain nombre de problèmes intéressants tels que le dosage des octènes α β et β γ dans un mélange renfermant ces deux corps.

Si des résultats aussi brillants ne furent pas toujours obtenus dans le cas de composés non saturés renfermant différentes fonctions chimiques, on pouvait espérer que dans le cas des nitriles éthyléniques il en serait autrement, et que la détermination d'un indice de sulfocyanogène permettrait de résoudre de façon plus précise le problème de la caractérisation et du dosage des nitriles non saturés.

Principe de la détermination

La substance à analyser est mise en contact, pendant un temps déterminé, avec un excès de solution de sulfocyanogène. On introduit ensuite une solution aqueuse d'iodure de potassium ; le sulfocyanogène en excès déplace l'iode que l'on titre par une solution décimale d'hyposulfite de sodium.

L'indice de sulfocyanogène est défini, d'après Kaufmann [30] par la quantité de sulfocyanogène, exprimée en grammes d'iode, fixée par cent grammes de substance.

Préparation de la solution de sulfocyanogène

Soderbäch [39] prépara le premier une solution de sulfocyanogène par action du brome ou de l'iode sur une solution de sulfocyanure de potassium dans l'éther absolu. Ces solutions, refroidies par de la neige carbonique, laissent déposer des cristaux dont le point de fusion est de -2° -3° . Soderbäch attribua au sulfocyano-

gène la structure nitrilique S - CN et admit en solution le composé NC - S - S - CN.

Ces solutions sont suffisamment stables pour qu'il soit possible de les introduire dans la pratique analytique courante. La stabilité d'ailleurs varie beaucoup avec la nature du solvant et avec la concentration. Pour la détermination de l'indice de sulfocyanogène, nous avons employé comme solvant l'acide acétique glacial et nous avons suivi exactement le mode opératoire de Krassilchik [31].

On met en suspension du sulfocyanure de plomb, bien séché sous vide sulfurique, dans une faible quantité d'acide acétique rendu parfaitement anhydre par ébullition avec de l'anhydride acétique ; on ajoute ensuite la quantité théorique de brome.



La coloration jaune disparaît rapidement et après filtration, on obtient le titre désiré de la solution par addition d'acide acétique.

Pour ses mesures, Krassilchik se servait de solutions $\frac{\text{N}}{1,5}$, $\frac{\text{N}}{3}$, $\frac{\text{N}}{10}$, $\frac{\text{N}}{20}$. Les solutions $\frac{\text{N}}{10}$, $\frac{\text{N}}{20}$ sont stables au moins trois jours, les autres gardent leur titre pendant 24 heures.

Mode opératoire d'après Krassilchik

On pèse 200 mgr. de substance à analyser dans une petite ampoule que l'on introduit dans un flacon très sec contenant un excès suffisant (ordinairement 300 %) de solution de sulfocyanogène. Le flacon est agité pour provoquer la rupture de l'ampoule puis laissé au repos à

l'obscurité. Après un temps variable, on introduit une solution aqueuse d'iodure de potassium. Le tout est agité vigoureusement et l'iode déplacé est titré par l'hyposulfite de sodium décínormal. Pour mieux observer le virage, il est recommandé de diluer avec 100 ou 150^{cc} d'eau distillée.

Un essai à blanc est effectué dans les mêmes conditions ; la différence indique la quantité de sulfocyanogène fixé que l'on exprime en grammes d'iode pour 100 gr. de substance.

Les solutions de sulfocyanogène sont très sensibles aux moindres traces d'eau ; en conséquence les substances et les récipients doivent être très secs ; condition indispensable à la bonne marche de l'opération.

Le temps de contact de la solution de sulfocyanogène avec la substance est très variable ; il dépend des corps étudiés. C'est ainsi qu'avec une solution $\frac{N}{10}$, l'indène fixe le sulfocyanogène en 9 heures alors qu'il faut attendre 3 jours pour l'allylbenzène [31].

La concentration de la solution est très importante ; le sulfocyanogène se fixe d'autant plus vite sur la double liaison que la solution est plus concentrée. Dans nos expériences, nous avons employé des solutions $\frac{N}{10}$ et $\frac{N}{3}$

Essai sur l'octène

Avant de commencer les essais sur les nitriles éthyléniques, nous nous sommes exercé sur l'octène n ($E_{b_{760}}=122^{\circ}-123^{\circ}$) en suivant exactement la technique précitée.

La prise d'essai de 0 gr. 0957 est laissé en contact

à l'obscurité avec 30^{cc} de solution de sulfocyanogène $\frac{N}{10}$ (correspondant à un excès de 300 % environ).

Après 14 heures de contact, on prélève 5^{cc} de ce mélange auquel on ajoute un excès d'une solution d'iodure de potassium à 10 %.

L'iode déplacé est titré au moyen d'une solution d'hyposulfite de sodium décinormale.

6^{cc},6 de solution sont nécessaires pour obtenir le virage. Un essai à blanc effectué dans les mêmes conditions demande 9^{cc},4.

Après 22 heures de contact, nous trouvons 6^{cc},3 et 9^{cc},4 et après 36 heures 6^{cc},4 et 9^{cc},4.

C'est-à-dire qu'après 22 heures de contact à l'obscurité avec une solution $\frac{N}{10}$, l'octène fixe 102 % de sulfocyanogène. Krassilchik admettait que l'octène *n* absorbait quantitativement le sulfocyanogène en 30 heures avec une solution $\frac{N}{10}$.

Essais sur le nitrile vinyl acétique

Le mode opératoire fut exactement celui employé pour l'octène, la prise d'essai étant de 0 gr. 0952 de nitrile.

Après 22 heures, nous trouvons 9^{cc} et 9^{cc},4, le deuxième chiffre étant celui de l'essai à blanc.

Après 36 heures 9^{cc} et 9^{cc},4 ; enfin au bout de 60 heures 8^{cc},9 et 9^{cc},3. Ce qui correspond à une absorption de 1 % après 60 heures de contact.

Deux autres essais effectués sur le vinyl acétonitrile mais avec des solutions $\frac{N}{3}$ donnèrent des résultats semblables.

Dans le premier cas, une prise d'essai de 0 gr. 1104 est laissée en contact à l'obscurité avec 15^{cc} d'une solution $\frac{N}{3}$ de sulfocyanogène. Après 19 heures de contact on prélève 5^{cc} du mélange et on titre comme précédemment. Nous recommençons après 23 heures de contact ; les résultats obtenus sont 22,9-23,2 et 22-9-23, les derniers chiffres étant ceux de l'essai à blanc. Ce qui correspond à une absorption de 1 % après 23 heures. Dans le deuxième essai, l'absorption est de 0,5 % après 24 heures de contrat.

*Action de sulfocyanogène sur d'autres nitriles
éthyléniques*

Nous avons alors opéré sur un certain nombre d'autres nitriles non saturés en employant toujours la même technique.

Les solutions employées étaient exclusivement des solutions $\frac{N}{3}$ et le temps de contact de 24 heures.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Nitriles	Prises d'essai	Nombre de cc de $S_2O_3Na_2$ $\frac{N}{10}$ avec le nitrile	à blanc	Sulfocya- nogène absorbé %.
Nitriles crotoniques..	0 gr. 1403	28 ^{cc} ,8	29 ^{cc} ,2	0,5
Octènes nitriles $\alpha \beta$..	0 gr. 1562	26 ^{cc} ,8	27 ^{cc} ,2	0,5
Octènes nitriles $\beta \gamma$..	0 gr. 1783	26 ^{cc} ,7	27 ^{cc} ,2	0,75

CONCLUSION. — Nous avons essayé d'appliquer, à la caractérisation et au dosage de nitriles non saturés, la méthode de Kaufmann basée sur la détermination d'un indice de sulfocyanogène. Alors que cette méthode avait donné de très bons résultats dans le cas de carbures non saturés, la présence de la fonction nitrile dans la molécule supprime la réactivité chimique de la liaison éthylénique vis-à-vis du sulfocyanogène lorsque cette double liaison se trouve en $\alpha\beta$ et $\beta\gamma$.

Les nitriles se comportent donc à cet égard, d'une façon identique à celle des acides [31] ; et il est vraisemblable que, comme pour ces derniers, la double liaison reprendrait ses propriétés normales si la fonction nitrile se trouvait plus éloignée.

TROISIÈME PARTIE

ESSAI D'OBTENTION DES ACIDES ÉTHYLÉNIQUES $\beta \gamma$

Dans cette troisième partie, nous avons tenté la transformation des bromures de β alcoyl allyle en acides éthyléniques de la forme $R - CH=CH - CH_2 - COOH$ en passant par l'intermédiaire des organo-magnésiens correspondants.

R. Delaby [18]) avait déjà effectué cette transformation par l'intermédiaire des nitriles. Ces derniers, soumis à l'action fractionnée de la soude normale à basse température ou de la baryte en solution concentrée, donnent les acides correspondants. Cette réaction est délicate : les lactones, les hydroxyacides et surtout les isomères $\alpha \beta$ se formant assez facilement au cours de l'opération à côté des acides $\beta \gamma$ attendus.

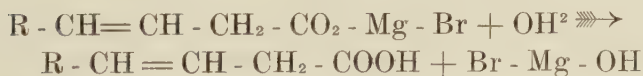
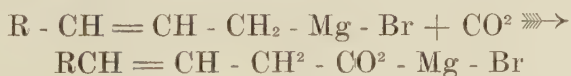
Les recherches de Fittig [19] sur les acides non saturés ont en effet montré qu'il y a déplacement de la double liaison de $\beta \gamma$ en $\alpha \beta$ lorsque les acides éthyléniques en $\beta \gamma$ sont traités à ébullition par un excès de solution de soude caustique à 10 %.

Cette méthode de préparation des acides, à partir des

nitriles correspondants, a donné de bons résultats pour les premiers termes ; mais à partir de neuf ou dix atomes de carbone les acides semblent renfermer des quantités appréciables de leurs isomères $\alpha \beta$ malgré l'action ménagée et progressive de l'alcali.

Houben [28] avait depuis longtemps préparé l'acide vinyl acétique, premier terme de la série $R - CH=CH \cdot CH_2 - COOH$, à partir du bromure d'allyle en passant par l'intermédiaire de l'organo-magnésien. Mais il ne semble pas, à notre connaissance, que cette méthode ait été étendue aux homologues supérieurs. Ceci est peut-être dû à la difficulté d'obtention des bromures d'alcoyl allyle. Ayant à notre disposition plusieurs termes de cette série, nous avons pensé devoir tenter cette transformation.

Les bromures d'alcoyl allyle magnésium sont traités par un courant d'anhydride carbonique et le produit d'addition formé est décomposé par l'eau selon le schéma classique :



Les dérivés halogénés éthyléniques donnent des magnésiens d'une façon normale, à condition que la double liaison soit suffisamment éloignée. Lorsque celle-ci se trouve en $\alpha \beta$ ou $\beta \gamma$, la préparation du magnésien s'avère beaucoup plus délicate ; le plus souvent en effet, le bromure d'allyle magnésium formé réagit sur le bromure d'allyle en excès avec formation de carbure diéthylénique.

C'est ainsi que pendant longtemps, on admit l'impossibilité de préparer le bromure d'allyle magnésium indépendamment du composé sur lequel il doit agir. Pratiquement toutes les réactions dans lesquelles ce réactif était employé s'effectuaient d'après la méthode de Barbier [2] : le bromure d'allyle et l'autre réactif étaient ajoutés au magnésium dans l'éther, de sorte que le bromure d'allyle magnésium réagissait au fur et à mesure de sa formation. Dans ces conditions on atteint le but poursuivi quoique péniblement.

Houben [28] préparait ainsi l'acide vinyl acétique en faisant barboter l'anhydride carbonique pendant la préparation du bromure d'allyle magnésium.

C'est seulement en 1928 que Gilman et Glumphy [20] obtinrent ce dernier en solution étherée indépendamment du composé avec lequel il doit entrer en réaction.

A cet effet, ils versèrent très lentement le bromure d'allyle sur trois fois la quantité théorique de magnésium en agitant continuellement. La proportion d'éther utilisé dans cette opération était de 7,5 molécules pour une molécule de bromure.

Gilman et Glumphy [20] préparèrent par cette méthode le bromure d'allyle magnésium et à partir de ce corps l'acide vinyl acétique avec un rendement de 21 % : alors que celui-ci est seulement de 11 % lorsque l'on opère d'après la technique de Houben.

Les bromures de la forme $R-CH=CH-CH_2Br$ devaient avoir vraisemblablement le même comportement que le premier terme de la série.

Notre choix d'un bromure de β alcoyl allyle s'étant porté sur le bromure de β butyl allyle étudié précédemment, nous avons essayé de le transformer en magné-

sien par la méthode rappelée ci-dessus ; ce résultat obtenu, nous avons l'intention de passer à l'acide correspondant.

Afin de nous familiariser avec la technique des Américains, nous avons tenu à reproduire leur expérience.

PRÉPARATION DE L'ACIDE VINYL ACÉTIQUE

Nous avons suivi exactement le mode opératoire de Gilman et Glumphy [20].

a) *Préparation du bromure d'allyle magnésium.*

Bromure d'allyle ($E_{b_{760}} = 70^{\circ}-71^{\circ}$)	0 mol. 5 soit 60 gr.
Magnésium en tournures	1 at. gr., 5 soit 36 gr.
Ether anhydre	3 mol. 25 soit 385 ^{cc}

Les auteurs préconisent l'emploi du magnésium pulvérisé et passé au tamis n° 30 ; lorsque cette variété fait défaut ils recommandent le magnésium en tournures de préférence au magnésium pulvérisé du commerce.

Dans un ballon à trois tubulures, muni d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome, on introduit le magnésium avec 100^{cc} d'éther. Une parcelle d'iode est ajoutée au mélange afin d'amorcer la réaction. Le bromure en solution dans les 285^{cc} d'éther restant, est introduit goutte à goutte et très lentement par l'ampoule à brome. La durée de l'opération est de quatre à cinq heures et il est absolument indispensable d'agiter vigoureusement et continuellement tant que dure l'addition du bromure. La chaleur dégagée pendant la réaction suffit à maintenir une faible ébullition régulière et il n'est besoin ni de refroidir, ni de chauffer. Le réfrigérant doit fonctionner à peine, la réaction étant régula-

risée par la vitesse plus ou moins grande d'addition du bromure. Lorsque l'opération est terminée, le ballon renferme un liquide trouble gris clair, surnageant l'excès de magnésium.

b) *Acide vinyl acétique*

L'ampoule à brome est alors remplacée par un tube d'adduction d'anhydride carbonique. Pour éviter une obturation possible en cours d'opération, ce tube ne plonge pas dans la solution magnésienne mais s'arrête à un centimètre environ du niveau. L'anhydride carbonique est préalablement desséché dans deux barboteurs contenant de l'acide sulfurique. Pendant toute la durée de l'opération, on agite vigoureusement et on refroidit extérieurement le ballon par un mélange de glace et de sel.

Après trois heures de passage du courant gazeux, la solution étherée surnageant le magnésium est décantée et versée sur de la glace pilée. Après un temps variable, apparaissent des flocons grumeleux blancs de magnésie en même temps qu'un bouillonnement léger se manifeste. On acidule ensuite avec une quantité suffisante d'acide sulfurique dilué. Lorsque le dégagement d'hydrogène est terminé, l'éther est décanté et la couche aqueuse est traitée, après relarguage, par trois fois 125^{cc} d'éther. Les solutions étherées sont réunies, séchées sur chlorure de calcium et l'éther est éliminé en prenant les précautions habituelles.

Le résidu est alors rectifié. La fraction distillant entre 70° et 72° sous une pression de 13 mm. est considérée comme l'acide vinyl acétique pur. Voici ses constantes physiques : $n_D^{15} = 1.4257$ $d_4^{15} = 1.013$ $E_{b_{13}} = 70^\circ\text{--}72^\circ$.

Nous n'obtenons que trois grammes de ce corps ; ce qui correspond à un rendement de 7 % contre 21 % annoncés par les auteurs américains. Faute de temps, nous n'avons pu recommencer cette expérience pour confirmer ou infirmer ce résultat.

ESSAI DE PRÉPARATION DE L'OCTÈNE 3 OÏQUE



Le mode opératoire fut exactement celui employé pour la préparation de l'acide vinyl acétique.

Les quantités mises en œuvre étaient :

Bromure de β butyl allyle ($\text{Eb}_{19}=73^\circ\text{-}74^\circ$) 0 mol., 5 soit 88 gr. 5.

Magnésium en tournures 1 at. gr. 5 soit 36 gr.

Ether anhydre 3 mol. 25 soit 385^{cc}.

La durée de l'opération est de quatre à cinq heures, et pendant ce temps il est indispensable d'agiter vigoureusement. Comme dans l'opération précédente, la chaleur dégagée par la réaction est suffisante et il est inutile de chauffer.

On fait passer ensuite le courant d'anhydride carbonique en continuant d'agiter et en refroidissant extérieurement. Après trois heures de passage, la solution étherée est décantée et on procède à l'hydrolyse et à l'acidification comme précédemment. L'éther est éliminé à l'aide d'une haute colonne et le résidu est distillé.

Fractions	Températures	Pressions	Volumes
1	50°- 70°	13 ^{mm} -20 ^{mm}	3 ^{cc}
2	70°-107°	12 ^{mm} ,5	quelques gouttes
3	107°-120°	12 ^{mm}	30 ^{cc}
4	120°-140°	12 ^{mm}	7 ^{cc}
5	résidu noir abondant que nous n'avons pu distiller même en opérant sous pression très réduite.		

La première fraction est vraisemblablement du brome qui n'a pas réagi, la recherche du brome ayant été positive.

Les fractions 3 et 4 sont rectifiées soigneusement dans un ballon muni d'une colonne Widmer. Voici le tableau de cette rectification effectuée sous une pression de 11^{mm}.

Fractions	Températures	Volumes	Densités d_4^{20}	Indices de réfraction n_D^{20}
1	102°-104°	8 ^{cc}	0,8099	1.4449
2	104°-106°	8 ^{cc}	0,8101	1.445
3	106°-109°	7 ^{cc}	0,8281	1,445
4	109°-112°	3 ^{cc} ,5	0,8475	1.4451
5	112°-115°	5 ^{cc}	0,8655	1,4453
6	115°-130°	2 ^{cc} ,5	0,867	1,451
7	130°-145°	3 ^{cc} ,5	0,8692	1,461
8	résidu peu abondant			

La première constatation qui découle de l'examen de cette rectification est que nous sommes en présence de plusieurs corps. La recherche du brome par la méthode, à la chaux ayant été négative, ces différentes fractions ne renferment pas de brome.

D'autre part les valeurs des constantes physiques écartent l'idée de formation d'acide. L'octène 3 oïque, qui aurait dû être obtenu, distille en effet à 140°-142°/15^{mm}, sa densité est $d_4^0 = 0,959$ et son indice de réfraction $n_D^{22} = 1.4456$. Ces fractions sont d'ailleurs insolubles dans les solutions alcalines.

La formation d'alcool paraît peu vraisemblable, néanmoins nous n'avons écarté cette transformation

qu'après un essai concluant. Nous n'avons pu mettre en évidence la présence d'alcool par la méthode de l'acétylation pyridinée de R. Delaby et Y. Breugnot [15].

Il était plus vraisemblable d'admettre que le bromure de β butyl allyle se conduise tout autrement que le bromure d'allyle et que dans les conditions où celui-ci donne naissance au magnésien correspondant, son homologue supérieur aboutisse à la formation d'un mélange de carbures ; carbures éthylniques, car le brome est absorbé avec dégagement de chaleur.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons fait agir de nouveau le magnésium sur le bromure de β butyl allyle. Mais cette fois-ci nous avons opéré sans précautions spéciales, en prenant un atome-gramme de magnésium pour une molécule de bromure.

Bromure de β butyl allyle, 20 gr. soit $1/9^e$ de molécule.

Magnésium en tournures, 2 gr. 6, soit $1/9^e$ d'at. gr.

Ether anhydre, 75° .

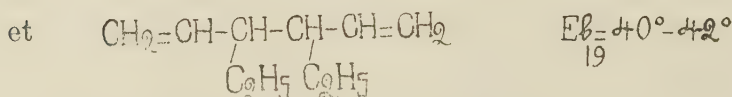
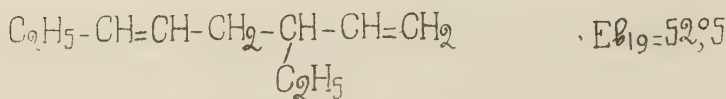
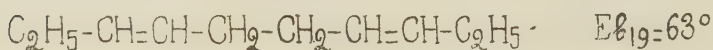
Le bromure en solution dans 40° d'éther est versé assez rapidement sur le magnésium et l'éther restant. On agite et on refroidit. Lorsque l'opération est terminée, la solution éthérée est distillée directement en prenant les précautions habituelles. Le résidu est ensuite rectifié dans un ballon muni d'une colonne Widmer.

L'allure de cette rectification est identique à celle effectuée dans l'opération précédente ; seules diffèrent, les quantités de produits mises en œuvre. Les constantes physiques des différentes fractions sont également semblables.

En opérant dans les mêmes conditions, c'est-à-dire en faisant agir un atome-gramme de magnésium sur une

molécule de bromure, Ch. Prévost [36] avait obtenu à partir du bromure de β éthyl allyle, un mélange de carbures éthyléniques qu'il avait pu isoler après de nombreuses rectifications (douze) en partant de quantités appréciables de produit (250°).

Ces carbures étaient au nombre de trois et avaient les formules suivantes :



Il était donc logique d'admettre l'identité de comportement du bromure de β éthyl allyle et du bromure de β butyl allyle. Le mélange que nous avons obtenu était vraisemblablement constitué par les trois carbures de formules ci-dessus, le radical éthyle étant remplacé par le radical butyle. Les produits de queue distillant au-dessus de 115°/11 sont vraisemblablement des produits de condensation. Nous avons mélangé les différentes fractions des carbures et nous les avons soumises à toute une série de rectifications.

Les quantités trop faibles de produits mis en œuvre ne nous permettant pas d'effectuer une séparation complète, analogue à celle réalisée par M. Prévost, nous avons été contraint de nous en tenir à la quatrième rectification.

On a sous 13^{mm} :

Fractions	Températures	Volumes	Densités d ₄ ²⁰	Indices de réfraction n _D ²⁰
1	70°-104°	quelques gouttes		
2	104°-107°	12 ^{cc}	0,799	1.446
3	107°-110°	4 ^{cc}	0,8015	1,4465
4	110°-115°	6 ^{cc}	0,815	1,447
5	115°-120°	4 ^{cc}	0,8215	1,451
6	120°-130°	4 ^{cc}	0,868	1,461

Il nous fut également impossible d'obtenir un tétra-bromure cristallisé à partir de ces différentes fractions.

RÉACTION DE WURTZ SUR LE BROMURE DE β BUTYL ALLYLE

Nous avons effectué cette réaction au moyen du sodium dans le but d'obtenir, s'il était possible, un rendement meilleur en hydrocarbure à chaîne linéaire :



dont les constantes physiques auraient constitué des points de repère pour l'identification des fractions de l'opération précédente.

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, sont placés trois grammes de sodium (1/10 d'atome-gramme plus environ 20 %) et douze grammes d'éther anhydre. On ajoute ensuite 17 gr. 5 de bromure soit environ 1/10 de molécule. Après quelques instants la réaction commence et devient bientôt assez violente pour qu'il soit nécessaire de refroidir extérieurement le ballon. Il se produit alors une douce ébullition régulière ; lorsque celle-ci a cessé, la réaction est terminée.

On décante l'éther et on lave plusieurs fois le sodium en excès et le bromure de sodium formé, par un peu

d'éther anhydre. Les solutions éthérées sont réunies et distillées. Le résidu est rectifié plusieurs fois soigneusement. Après trois rectifications la majeure partie du produit distille entre 111° et 114° sous 15^{mm} ; alors que dans les opérations précédentes une seule rectification aboutit à la formation de nombreuses fractions, les fractions extrêmes ayant des points d'ébullition différents de plus de vingt degrés.

Voici les constantes physiques de cette fraction :

$$\text{Eb}_{15}=111^{\circ}\text{-}114^{\circ} \text{ d } \frac{19}{4} = 0,8157 \text{ n } \frac{19}{\text{D}} = 1.4475$$

Il semble donc que, dans cette réaction de duplication effectuée au moyen de sodium au lieu de magnésium, il y ait formation prépondérante et presque exclusive de l'hydrocarbure à chaîne linéaire, en l'espèce le tétradécadiène. C'est du moins ce qui paraît résulter de la comparaison des constantes physiques. Toutefois il est bon de faire remarquer que, dans l'opération en présence de magnésium, le fractionnement a porté sur le produit de plusieurs essais, tandis que les rectifications de la réaction effectuée au moyen du sodium ont été pratiquées sur une quantité relativement faible d'hydrocarbure ; il se peut que la séparation ait été moins exacte dans ce dernier cas. En outre, alors que Ch Prévost a obtenu un tétrabromure cristallisé avec le décadiène, nous n'avons pu isoler qu'un dérivé bromé liquide à partir de l'hydrocarbure $\text{Eb}_{15}=111^{\circ}\text{-}114^{\circ}$ que nous considérons comme un de ses homologues supérieurs, le tétradécadiène. Il n'en reste pas moins le fait que la majeure partie des hydrocarbures issus des opérations par le magnésium distille nettement à plus basse température que celui (ou ceux) provenant de la duplication au

moyen du sodium. Quelques clichés Raman auraient peut-être éclairci la constitution de ces hydrocarbures diéthyléniques ; ce problème n'entrant pas directement dans le cadre de notre sujet, nous n'avons pas poursuivi la vérification des hypothèses qui viennent d'être esquissées.

CONCLUSIONS

Les principaux résultats obtenus au cours de ces recherches peuvent se résumer ainsi :

1° L'action du tribromure de phosphore sur le vinyl butyl carbinol aboutit à la formation d'un mélange de 8 % de bromure secondaire et de 92 % de bromure primaire trans. Nous avons isolé ce dernier à l'état pur (bromure de β butyl allyle), ainsi que le montre la spectrographie Raman.

2° L'étude de l'action du cyanure cuivreux sur ce bromure primaire isolé précédemment nous a permis de montrer la formation de 8 % de nitrile correspondant au bromure secondaire (heptène 1 nitrile 3) à côté du nitrile correspondant : octène 3 nitrile 1 trans. Nous avons isolé ce dernier et nous l'avons caractérisé par des méthodes optiques et chimiques (hydrogénation par le nickel Raney, etc...).

3° Dans les conditions fixées par G. Heim pour le dosage des nitriles éthyléniques $\beta \gamma$ en présence de leurs isomères $\alpha \beta$, les nitriles éthyléniques $\beta \gamma$ ne fixent pas intégralement le brome. L'influence des divers facteurs sur la vitesse de fixation de l'halogène a été étudiée et la fixation intégrale du brome a pu être réalisée dans tous les cas.

4° Les nitriles éthyléniques en $\beta \gamma$ s'isomérisent intégralement en $\alpha \beta$ sous l'influence du phénol et phénate de sodium.

5° Les nitriles éthyléniques en $\alpha \beta$ et $\beta \gamma$ ne possèdent pas d'indice de sulfocyanogène.

6° Nous avons essayé de transformer le bromure de β butyl allyle, isolé précédemment en acide correspondant par l'intermédiaire du magnésien et d'après la technique de Gilman et Glumphy. Nous n'avons pas obtenu d'acide mais un mélange de carbures éthyléniques.

BIBLIOGRAPHIE

1. K. v. AUWERS. — Ber. dtsch. chem. Ges. — 1923, 56, 1176. Ann. 1923, 432, 46.
2. BARBIER. — Bull. Soc. Chim. France 1928, 43, 1322.
3. BAUDRENGHIEN. — Bull. Soc. Chim. Belgique 1922, 31, 160.
4. M. BOUIS. — Ann. Chim. 1928, 9, 402.
5. BRUS, MESNARD et GASZTOWTT. — Bull. Soc. Chim. France 1937, 4, 816.
6. P. BRUYLANTS. — Bull. Soc. Chim. Belgique 1922, 31, 176.
7. P. BRUYLANTS. — Bull. Soc. Chim. Belgique 1922, 31, 227.
8. P. BRUYLANTS et M. FONTEYN. — Bull. Soc. Chim. Belgique 1934, 43, 211.
9. P. BRUYLANTS et G. JMONDSKY. — Bull. Soc. Chim. Belgique 1932, 41, 273.
10. P. BRUYLANTS et R. MERCKX. — Bull. Soc. Chim. Belgique 1934, 43, 200.
11. P. CENTERICK. — Bull. Soc. Chim. Belgique 1935, 44, 89.
12. P. COLMANT. — Bull. Soc. Chim. Belgique 1930, 39, 568.
13. F. E. CONDO, E. T. HINKEL, A. FASSERO et R. L. SHRINER. — J. Amer. Chem. Soc. 1937, 59, 230.
14. R. DELABY. — Bull. Soc. Chim. France 1923, 33, 602.
15. R. DELABY et Y. BREUGNOT. — Bull. Sc. Pharm. 1932, 39, 354.
16. R. DELABY et J. LECOMTE. — Bull. Soc. Chim. France 1937, 4, 738.
17. R. DELABY et J. LECOMTE. — Bull. Soc. Chim. France 1937, 4, 749.
18. R. DELABY et J. LECOMTE. — Bull. Soc. Chim. France 1937, 4, 1007.

19. R. FITTIG. — Ber. dtsch. Chem. Ges. 1894, 27, 2658.
 20. H. GILMAN et J. H. Mc. GLUMPHY. — Bull. Soc. Chim. France 1928, 43, 1322.
 21. B. GRÉDY. — Bull. Soc. Chim. France 1937, 4, 415.
 22. B. GRÉDY et L. PIAUX. — Bull. Soc. Chim. France 1934, 4, 1485.
 23. B. GRÉDY et H. VAN RISSEGHEM. — Bull. Soc. Chim. Belgique 1936, 45, 177 et C. R. 1936, 202, 489.
 24. G. HEIM. — Bull. Soc. Chim. Belgique 1930, 39, 458.
 25. G. HEIM. — Bull. Soc. Chim. Belgique 1933, 42, 461.
 26. HENRY. — Chem. News 1915, 112, 151.
 27. S. HOOGWERFF et W. A. VAN DORPS. — Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 1887, 6, 387.
 28. HOUBEN. — Ber. dtsch. chem. Ges. 1903, 36, 2897.
 29. HOWELLS et LITTLE. — J. amer. chem. Soc. 1932, 54, 2451.
 30. KAUFMAN. — Ber. dtsch. chem. Ges. 1923, 56, 2514 ; 1924, 57, 923, 1928, 59, 1390.
 31. A. KRASSILCHIK. — Ann. Comb. liq. 1935, 40, 927.
 32. A. LEPINGLE. — Bull. Soc. Chim. France 1926, 39, 864.
 33. E. MATENS et M. FONTEYN. — Bull. Soc. Chim. Belgique 1936, 45 438.
 34. Ch. PRÉVOST. — Bull. Soc. Chim. France 1928, 487, 1052.
 35. Ch. PRÉVOST et A. KIRRMANN. — Bull. Soc. Chim. France 1931, 49, 226.
 36. Ch. PRÉVOST et G. RICHARD. — Bull. Soc. Chim. France 1931, 49, 1368.
 37. SCHALFEZEW. — Ber. dtsch. chem. Ges. 1873, 6, 1252.
 38. SHRINER et TURNER. — J. Amer. chem. Soc. 1930, 52, 1267.
 39. SODERBACH. — Ann. 1919, 449, 217.
 40. ULTÉE. — Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 1909, 28, 7.
 41. J. VERHULST. — Bull. Soc. Chim. Belgique 1930, 39, 563.
 42. W. G. YOUNG et J. P. LANE. — J. Amer. Chem. Soc. 1937, 59, 2051.
 43. W. G. YOUNG et S. WINSTEIN. — J. Amer. Chem. Soc. 1935, 57, 2013.
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	9
--------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

Etude du bromure de β Butyl Allyle

Préparation du vinyl butyl carbinol	18
Action du tribromure de phosphore sur le vinyl butyl carbinol	19
Spectrographie Raman	21
Spectres d'absorption infra-rouge	24
Quelques propriétés et stabilité du bromure de β butyl allyle trans	25
CONCLUSION	26

DEUXIÈME PARTIE

Sur les Nitriles Ethyléniques $\alpha\beta$ et $\beta\gamma$

Préparation des nitriles éthyléniques $\alpha\beta$	29
CHAPITRE PREMIER. — Etude de l'octène 3 nitrile 1 (β butyl allyl nitrile)	33
Action du cyanure cuivreux sur diverses fractions de la préparation du bromure de β butyl allyle	34

Spectrographie Raman.....	36
Spectres d'absorption infra-rouge	38
Constantes physiques de l'octène 3 nitrile 1 trans ..	38
CONCLUSION	39
CHAPITRE DEUXIÈME. — <i>Quelques dérivés caractéristiques des nitriles éthyléniques</i>	
I. Caractérisation des nitriles éthyléniques $\alpha\beta$ et $\beta\gamma$	40
II. Hydrogénation de l'octène 3 nitrile 1	45
CHAPITRE TROISIÈME. — <i>Influence de la position de la double liaison dans diverses réactions de ces nitriles non saturés en $\alpha\beta$ et $\beta\gamma$</i>	
A) Fixation du brome	52
B) Isomérisation des nitriles $\beta\gamma$ en nitriles $\alpha\beta$ par le mélange phénol et phénate de sodium	57
C) Action du sulfocyanogène	61

TROISIÈME PARTIE

Essai d'obtention des acides éthyléniques $\beta\gamma$

Préparation de l'acide vinyl acétique	71
Essai de préparation de l'octène 3 oïque	73
Réaction de Wurtz sur le bromure de β butyl allyle	77
CONCLUSIONS	80
BIBLIOGRAPHIE	82

Imprimerie DOURIEZ-BATAILLE
5, Rue Jacquemars-Giélée — LILLE

